

# S.It.E. Atti 32

XVIII Congresso della  
Società Italiana di Ecologia



## Ecologia Emergenza Pianificazione

Parma, 1-3 settembre 2008

**A cura di:** G. Giordani, V. Rossi, P. Viaroli

<http://www.dsa.unipr.it/sitecongresso/>

**Presidente Comitato Organizzatore:** P. Viaroli

**Comitato Scientifico:** M. Abbiati, A. Basset, F. Boero, M. F. Cotrufo, R. Danovaro, G. De Leo, I. Ferrari, C. Gaggi, M. Gatto, G. N. Marmiroli, P. Menozzi, Nascetti, F. Puma, O. Rossi, L. Soliani, P. Torricelli, P. Viaroli (presidente)

**Comitato Organizzatore:** R. Antonietti, A. Bachiorri, M. Bartoli, A. Bodini, A. Colombo, C. Farioli, F. Filippi, G. Giordani, G. Gorbi, S. Leonardi, E. Maestri, F. Moroni, M. Naldi, D. Nizzoli, G. Rossetti, V. Rossi, A. Sanangelantoni, F. Tornatore, P. Viaroli (presidente).

**Segreteria:** F. Azzoni, G. Benassi (coordinatore), C. Caselli, M. Cavalca, E. Davolio, C. Ferrari, R. Ganazzoli, G. Giombi, M. Pinardi, A. Puglisi, F. Sartore, G. Tamborino

© 2010 Società Italiana di Ecologia (<http://www.ecologia.it> )

ISSN 1127-5006



## Studio di trattabilità di un sito contaminato da arsenico mediante *Pteris vittata* L.

Emanuele Argese<sup>a\*</sup>, Stefano Bedini<sup>b</sup>, Graziella Berta<sup>c</sup>, Cinzia Bettiol<sup>a</sup>, Elisa Bona<sup>c</sup>,  
Fabiola Minello<sup>a</sup>, Chiarafrancesca Rigo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Scienze Ambientali - Università Ca' Foscari Venezia, Dorsoduro 2137, Venezia 30123, Italia

<sup>b</sup>Dipartimento di Biologia delle Piante Agrarie - Università di Pisa, Viale delle Piagge 23, Pisa 56124, Italia

<sup>c</sup>Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Vita - Università del Piemonte orientale, Via Bellini 25/G, Alessandria 15100, Italia

---

### Abstract

Il presente studio riporta i risultati di una sperimentazione in campo riguardante la fattibilità dell'impiego della specie vegetale *Pteris vittata* L. per il fitorimediazione di un suolo contaminato da arsenico, la Rotonda di San Giuliano a Mestre (VE), caratterizzata da particolari condizioni microambientali e pedologiche.

La felce *P. vittata* è, infatti, una nota iperaccumulatrice di arsenico ed è particolarmente indicata per la fitoestrazione, essendo molto efficiente nella traslocazione di As verso le parti aeree; è una pianta perenne, versatile, resistente, con un'elevata velocità di crescita ed un esteso network di radici e peli radicali.

Il sito in esame presenta un suolo di natura limo-argillosa e carenza di sostanza organica umificata. Di conseguenza si ha formazione di crepe e croste superficiali nei periodi secchi, mentre in quelli piovosi si ha rigonfiamento del suolo, perdita di porosità, ristagno d'acqua e l'instaurarsi di condizioni asfittiche locali.

Le analisi chimiche condotte sul suolo hanno evidenziato un inquinamento superficiale da arsenico diffuso in tutta l'area, con valore di circa 45 mg·kg<sup>-1</sup>, e hanno messo in luce che tutto il contenuto di arsenico è associato agli ossidi/idrossidi di Fe e Mn e quindi potenzialmente biodisponibile in condizioni riducenti.

La sperimentazione in campo si è svolta tra l'estate e l'autunno 2007. Nonostante le difficoltà di crescita e sopravvivenza delle piante, dovute alle caratteristiche avverse del suolo e accentuate dalle particolari condizioni microambientali, *P. vittata* ha mostrato un'elevata capacità di accumulare arsenico. Infatti, a fronte di concentrazioni iniziali pari a circa 4 mg·kg<sup>-1</sup>, dopo 105 giorni le concentrazioni misurate nelle fronde erano comprese tra 200 e 900 mg·kg<sup>-1</sup> p.s. con fattori di bioaccumulo compresi tra 4.8 e 20 e fattori di traslocazione circa uguali a 10.

I risultati hanno evidenziato la necessità di stabilizzare la struttura del suolo nei riguardi degli sbalzi idrici e migliorare la resistenza di *P. vittata* mediante l'ottimizzazione delle pratiche agronomiche, anche attraverso l'eventuale utilizzo di piante micorrizzate. © 2009 SItE. All rights reserved

*Keywords:* fitorimediazione; *Pteris vittata*; arsenico; speciazione geochimica; bioaccumulo.

---

\* Corresponding author. Tel.: +39-041-2348602; e-mail: argese@unive.it.

## 1. Introduzione

Il fitorimediazione si può definire come un insieme di tecnologie che utilizzano le piante per rimuovere gli inquinanti dall'ambiente o renderli inoffensivi (Raskin, 2000; Barbaferi, 2005).

Si distinguono diversi meccanismi che possono essere sfruttati a seconda della natura del contaminante, delle condizioni del sito, della specie vegetale utilizzata e degli obiettivi del fitorimediazione: essi sono la fitoestrazione, la fitodegradazione, la rizofiltrazione, la fitostabilizzazione e la fitovolatilizzazione (Zerbi and Marchiol, 2004; Rizzi et al., 2004). La fitoestrazione in particolare consiste nell'impiego di piante capaci di accumulare determinati elementi inorganici in modo da trasferire e concentrare i contaminanti del suolo nelle radici e traslocarli nelle parti aeree (Barbaferi, 2005).

Essa presenta diversi vantaggi rispetto ad altre applicazioni *in situ*: basso costo, controllo dell'erosione del suolo, dello scorrimento delle acque di superficie, delle infiltrazioni e delle emissioni di polvere, potenziale applicabilità in località difficilmente raggiungibili e su ampie superfici, ottimo impatto sull'opinione pubblica e valorizzazione estetica del paesaggio, applicabilità nel lungo termine. E' inoltre particolarmente idonea per il risanamento di suoli caratterizzati da inquinamento multiplo diffuso di basso e medio livello. I principali limiti della tecnica sono invece rappresentati dalla capacità di crescita della vegetazione e dalla penetrazione delle radici delle piante selezionate nel substrato inquinato. Perché il fitorimediazione sia efficace, infatti, le matrici contaminate devono essere interessate dall'azione delle radici (Barbaferi, 2005). Quindi, prima di avviare un'operazione di fitorimediazione, diventa fondamentale effettuare uno studio di trattabilità del sito contaminato con la specie vegetale selezionata. Gli studi di trattabilità possono essere condotti mediante esperimenti in laboratorio o in serra, facendo crescere le piante in vasi contenenti campioni di terreno contaminato prelevato dal sito, oppure direttamente in campo su porzioni di suolo limitate, soprattutto nel caso in cui le caratteristiche del sito e/o le condizioni climatiche non siano completamente favorevoli all'applicazione fitotecnologica (come in questo studio). Essi devono essere condotti in tempo reale,

cioè almeno per un ciclo di crescita, e sono finalizzati all'acquisizione di:

1. informazioni sul comportamento e destino del contaminante nel sistema suolo-pianta (mobilità, fitodisponibilità, bioaccumulo, traslocazione);
2. informazioni sulla crescita e sulla sopravvivenza delle piante nelle specifiche condizioni pedoclimatiche presenti nel sito;
3. informazioni per l'ottimizzazione delle pratiche agronomiche e dei dati di progetto ai fini del successo dell'applicazione fitotecnologica.

L'area oggetto dello studio è situata nell'entroterra veneziano ed è compresa nel sito di interesse Nazionale di Venezia-Porto Marghera. In particolare, l'area si trova all'interno di un sito contaminato parzialmente convertito in parco urbano (Parco S. Giuliano), ha una superficie complessiva di circa 7000 m<sup>2</sup> ed è circondata da importanti confluenze stradali.

Fino al 1950 molte aree dell'entroterra veneziano, quale quella di S. Giuliano, erano ancora soggette ad esondazioni ed a parziali sommersioni in caso di intensi eventi meteorici. L'area di studio, denominata nel seguito Rotonda di S. Giuliano, è situata proprio in un'area che si trovava al confine con una zona ricca di canali e ghebi. Si tratta perciò di un'area in origine paludosa, successivamente imbonita con materiali di provenienza arenicola, ma anche di origine varia e non controllata (scorie di demolizioni, scarti civili ed industriali).

Tale area presenta concentrazioni medio alte di arsenico, comuni nell'area geografica perlagunare di Venezia (Scazzola, 2002). Il problema della decontaminazione dei suoli da As interessa, quindi, un'estesa area ed è diventato di grande urgenza ed attualità.

Nell'ambito di questo studio sono state approfondite le conoscenze sulle condizioni ambientali del sito, con riferimento alla tipologia e all'estensione della contaminazione da metalli e metalloidi (in particolare da arsenico), alle caratteristiche pedologiche e alle condizioni microclimatiche dell'area di studio.

La sperimentazione di fitorisanamento è stata condotta direttamente in campo, in una porzione limitata (500 m<sup>2</sup>) dell'area di studio.

La pianta utilizzata a tale scopo è stata la felce *Pteris vittata*. È stato infatti recentemente scoperto che questa specie si comporta come

iperaccumulatrice nei confronti dell'arsenico, ossia è in grado di accumulare nei propri tessuti quantità di questo elemento notevolmente superiori a quelle presenti nel suolo; inoltre essa è particolarmente indicata per la fitoestrazione, essendo altamente efficiente nella traslocazione dell'arsenico verso le parti aeree (Ma et al., 2001). Diversi studi hanno mostrato che l'efficienza di accumulo è elevata non solo in suoli altamente inquinati, ma anche in suoli che presentano bassi o medi livelli di contaminazione da arsenico (Tu et al., 2002, Caille et al., 2004).

Oltre a ciò, la felce *P. vittata* presenta diverse caratteristiche che la rendono una candidata ideale per il fitorisanamento *in situ* di suoli inquinati: è una pianta perenne, ha un'elevata velocità di crescita, un apparato radicale esteso e una notevole biomassa aerea. Inoltre, essa è altamente versatile, resistente e cresce bene in luoghi soleggiati. *P. vittata* è originaria della Cina e naturalizzata in diverse regioni tropicali e temperate calde; in Italia è diffusa in diverse zone della costa tirrenica (Minganti et al., 2004, Trotta et al., 2006). Perciò, pur non essendo una specie autoctona, le peculiarità sopra illustrate hanno contribuito a determinare la scelta di *P. vittata*, anche sulla base delle caratteristiche pedologiche e microclimatiche dell'area della Rotonda di S. Giuliano.

## 2. Materiali e metodi

### 2.1. Caratterizzazione fisica e chimica del sito

#### 2.1.1. Campionamento del suolo

Sono stati prelevati 5 campioni superficiali di suolo ubicati all'interno di un'area di 500 m<sup>2</sup> appartenente alla rotonda (campioni medi tra 0 e 30 cm dal piano campagna). I campioni sono stati liofilizzati, setacciati e omogeneizzati in polvere fine. La frazione di suolo sottoposta ad analisi è quella passante al vaglio dei 2 mm.

Sono stati poi effettuati due sondaggi rispettivamente di 3.5 e 3.6 m di profondità mediante un carotatore determinando la distribuzione verticale di metalli e As lungo il profilo del suolo (dati non riportati).

Su tutti e cinque i campioni di suolo superficiale è stata effettuata l'analisi dei nutrienti; mentre solo su due campioni sono state effettuate la determinazione di pH, della capacità di scambio cationico, delle basi di scambio e del grado di saturazione in basi, l'analisi di speciazione geochimica e del contenuto totale di metalli e As.

#### 2.1.2. Determinazione delle caratteristiche chimico-fisiche del suolo

Il pH, la capacità di scambio cationico (CSC), le basi di scambio, il fosforo totale, l'azoto totale, il carbonio organico e il grado di saturazione in basi (GBS) sono stati determinati seguendo i Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo (1999) sui campioni di suolo superficiale.

#### 2.1.3. Determinazione del contenuto totale di metalli e As e valutazione della loro mobilità (speciazione geochimica)

La determinazione del contenuto totale di metalli è stata effettuata previa digestione completa con *acqua regia*/HF di aliquote di 0.1 g di suolo.

Per giungere ad una stima realistica della pericolosità della contaminazione presente nel suolo è stata valutata la mobilità degli elementi mediante una procedura di speciazione geochimica (Fig.1), ottimizzata sulla base della procedura di estrazioni sequenziali selettive proposta da Tessier nel 1979 (Tessier, 1979; Argese and Bettiol, 2000; Wenzel et al., 2001; Bettiol *et al.*, 2008). La procedura è stata condotta su aliquote di 1.4 g di suolo. Al termine di ogni estrazione, il surnatante è stato separato mediante centrifugazione (circa 6000 rpm) e filtrazione (filtri di microfibra di vetro Whatman GF/F, 0.7 µm).

Nel suolo ogni elemento si trova distribuito secondo forme associative che si differenziano per l'intensità e per il tipo di legame metallo-matrice, ciascuna delle quali presenta una diversa disponibilità alla mobilitazione. E' perciò importante determinare la ripartizione dei metalli tra le diverse forme associative, o fasi geochimiche, presenti nel suolo al fine di valutare la possibilità che gli inquinanti entrino in contatto con obiettivi sensibili come le acque di falda o gli organismi viventi. Inoltre, tale tipo di informazione è preliminare alla definizione di

una strategia di bonifica basata su tecniche di fitoestrazione, poiché dalla mobilità dei metalli/metalloidi dipende in buona parte l'efficienza di questo tipo di intervento.

La procedura di speciazione geochimica utilizzata è stata applicata a due campioni di suolo superficiale ed eseguita in triplicato per ogni campione.

Le analisi sugli estratti sono state effettuate mediante ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - spettroscopia di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente) e AAS (spettroscopia di assorbimento atomico). Precisione e accuratezza delle analisi dei metalli sono state valutate mediante l'analisi del materiale di riferimento certificato PACS-2 (sedimento marino - National Research Council of Canada).

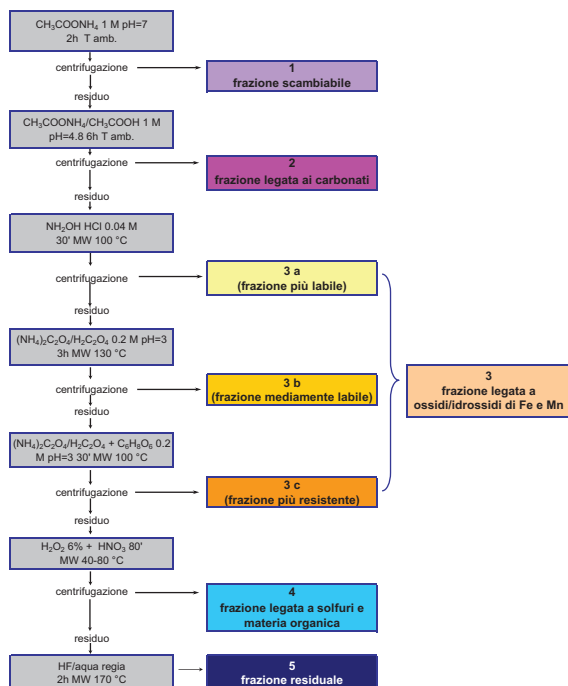


Fig. 1. Schema riportante il protocollo di speciazione geochimica utilizzato.

## 2.2. Esperimento di fitoestrazione

Le spore di *P. vittata* sono state sterilizzate con una soluzione all'1% di ipoclorito di sodio e sono quindi state seminate in capsule Petri con terreno MS (circa 25 colonie per piastra) Dopo circa due mesi in cella climatica in condizioni controllate (24°C, fotoperiodo luce/buio 16/8 ore), le colonie sono state trapiantate in contenitori sterili (Vitro Vent, Duchefa) all'interno dei quali erano presenti 250 ml di sabbia di quarzo (0.7 - 1.2 mm) e 100 ml di soluzione long Ashton. In ciascun contenitore sono state trapiantate 9 colonie. Dopo circa tre mesi sono state trapiantate in terriccio e mantenute in serra per altri sei mesi circa. I dettagli sulla composizione dei terreni e delle soluzioni utilizzate sono riportati in Trotta *et al.* (Trotta *et al.*, 2006)

Prima della piantumazione di *P. vittata* nell'area di sperimentazione, la porzione di terreno interessata è stata trattata con Glifosate al 38% per eliminare la vegetazione presente. Sono state predisposte due parcelle di forma circolare, ognuna delle quali è stata isolata lateralmente mediante tramezzi di materiale plastico di opportune dimensioni inseriti nel terreno, in modo da limitare il più possibile l'influenza dell'area circostante sulla composizione del suolo in esse presente. All'interno di ciascuna parcella sono state poste cinque piante (Fig. 2). Le piante sono state innaffiate secondo necessità con acqua di rete e settimanalmente con una soluzione nutriente, la soluzione di Hoagland (Epstein, 1972), al fine di favorirne l'attecchimento e la crescita.



Fig. 2. Esemplari di *P. vittata* utilizzati per la sperimentazione in campo

La sperimentazione in campo si è svolta tra l'estate e l'autunno del 2007. L'accumulo di arsenico da parte di *P. vittata* è stato valutato prelevando da

ciascuna pianta campioni di fronde in tempi diversi, nell'arco del periodo di sperimentazione. Su tali campioni sono state quindi determinate le concentrazioni di arsenico utilizzando la procedura di estrazione ed analisi sotto riportate.

Le foglie delle felci sono state raccolte, staccate dallo stelo e lavate con abbondante acqua deionizzata; quindi sono state liofilizzate e conservate in contenitori di polietilene.

La procedura utilizzata per l'estrazione dell'arsenico da foglie e radici prevede un attacco del campione con una miscela 1:1 di acido nitrico e acido solforico concentrati. L'efficienza e la ripetibilità della procedura sono state accertate mediante la digestione e l'analisi del campione certificato IRMM-BCR-62 (foglie di olivo liofilizzate). Le analisi sono state eseguite mediante AAS.

### 3. Risultati

#### 3.1. Caratteristiche chimico-fisiche del suolo

I parametri chimico-fisici analizzati sono stati utilizzati per valutare la qualità agronomica del suolo, che è una proprietà che può compromettere l'efficienza di strategie di fitorimediazione, e può anche avere un ruolo importante nel determinare la mobilità dei metalli pesanti.

I risultati ottenuti dall'analisi del complesso di scambio per i due campioni sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1. Capacità di scambio cationico, basi di scambio espresse come percentuale della CSC totale, grado di saturazione in basi (GSB) e pH (in KCl).

Campione	1	2
CSC (meq/100g)	14	13
Na %	2.1	3.3
Mg %	9.7	13.6
Ca %	53.3	70.7
K %	1.4	1.2
GSB	66	89
pH	6.4 – 6.7	6.5 – 6.8

Il pH è classificabile come neutro e la capacità di scambio cationico appartiene alla classe "medio-bassa", con una media sui cinque campioni di 12 meq/100g.

Il grado di saturazione in basi (GSB) varia da campione a campione tra le classi "medio" (tra 65 ed 85%) ed "alto" (>85%), con un valore medio di 83.6% che indica un ottimo tasso di saturazione in basi (Tarabbia, 2005; Giardini, 1986).

Dall'analisi del complesso di scambio non si evidenziano particolari carenze, né condizioni particolarmente sfavorevoli alla crescita delle piante, se non per una percentuale piuttosto bassa di potassio scambiabile che può rivelarsi problematica per colture molto esigenti, ed un rapporto Mg/K piuttosto alto che può portare ad effetti antagonisti del magnesio sull'assorbimento del potassio. Considerando il rapporto ritenuto ottimale tra le concentrazioni delle basi di scambio (Ca:Mg:K in rapporto 14:2:1) risulterebbe quindi necessario innalzare i valori del calcio ed in particolare del potassio (Gisotti, 1988).

Nella Tabella 2 sono riportati i livelli di nutrienti e la salinità. Da un confronto con dati riportati in letteratura sulla qualità del suolo per fini agronomici, risulta che il suolo di interesse ha basse percentuali di azoto ed anche il contenuto di carbonio organico nel suolo uguale a 9.1 g·kg<sup>-1</sup> p.s. è ritenuto insufficiente soprattutto in suoli, come quello analizzato, ricchi di argilla.

Tabella 2. Analisi dei nutrienti e della salinità (media dei 5 campioni).

	media	dev.st.
P tot (mg·kg <sup>-1</sup> P p.s.)	473	53.5
C org (% C p.s.)	0.91	0.10
N tot (mg·kg <sup>-1</sup> N p.s.)	809	98.5
Salinità (meq/100g)	3.07	0.08

L'analisi stratigrafica sui campioni prelevati mediante carotatore ha evidenziato un suolo a prevalente natura limo – argillosa. In Fig. 3 è riportata a titolo di esempio l'analisi stratigrafica per uno dei due campioni. L'elevata percentuale di argilla permette il mantenimento di una discreta fertilità chimica, come evidenziato dall'analisi delle basi di

Profondita' in m.		Stratigrafia	DESCRIZIONE E CLASSIFICAZIONE DEL TERRENO (A.G.I. 1977)		
Prog.	Parz.		Num.	Prof.	
	0.40		TS	0.00 0.20	Terreno vegetale: limo argilloso sabbioso, nocciola con occasionali fiamme ocracee, apparati radicali, rari elementi di ghiaia media subangolare e rari elementi millimetrici di cotto. Riporto: limo argilloso debolmente sabbioso nocciola, con elementi di ghiaia media e fine, occasionali elementi di calcestruzzo di cui un blocco da m 0.60 a m 0.65.
0.40	0.40		A	0.80	
	0.40		B	1.60	Riporto: limo argilloso marrone, con elementi di cotto ed elementi di ghiaia fine e media subangolare; presenti veli di calce.
1.20	0.40		C	1.60	Riporto: limo argilloso nocciola con fiamme ocracee, con rari elementi di ghiaia media e fine; presenti veli di calce.
1.60	0.80		D	2.40	Riporto: limo argilloso grigio - brunastro, con elementi centimetrici di cotto, frammenti di vetro ed elementi di ghiaia fine e media; presenti rari punti biancastri.
2.40	0.20		E	3.20	Limo argilloso grigio e bruno con veli marroni, con rari frammenti millimetrici di cotto, rare concrezioni carbonatiche e punti neri di sostanze organiche vegetali.
2.60	0.80		E	3.20	Limo argilloso grigio chiaro con fiamme ocracee, veli bruni fino a m 3.20, punti neri di sostanze organiche vegetali e concrezioni carbonatiche.
3.40	0.20		E	3.60	Sabbia medio fine debolmente limosa, grigio chiara.
3.60	0.20		E	3.60	

Fig. 3. Stratigrafia di una carota di suolo prelevata nell'area di studio all'interno della rotonda S. Giuliano 1.

scambio, anche se la sostanza organica è insufficiente, ma pone seri problemi di fertilità fisica.

Infatti, a causa delle carenze di sostanza organica unificata il suolo risulta scarsamente strutturato: di conseguenza nei periodi estivi e secchi a forte irraggiamento ed elevate temperature, in seguito all'evaporazione dell'acqua si ha contrazione del suolo con formazione di crepe e croste superficiali, mentre in quelli piovosi e freddi si ha rigonfiamento del suolo che diventa plastico ed adesivo con conseguente perdita di porosità, ristagno d'acqua ed instaurarsi di condizioni anossiche.

### 3.2. Metalli totali e speciazione geochemica

#### 3.2.1. Metalli totali

In Tabella 3 sono riportati i risultati dell'analisi, replicate tre volte, delle concentrazioni totali dei metalli nei due campioni scelti, e i limiti di soglia previsti dal D. Lgs. 152/2006.

Le concentrazioni si presentano omogenee nei due siti di prelievo, denotando quindi una certa uniformità nella distribuzione orizzontale superficiale dei metalli analizzati all'interno dell'area considerata.

Tabella 3. Concentrazioni medie, deviazioni standard e deviazioni standard relative, delle quantità totali di metalli e As presenti nel suolo, e limiti di legge per suoli ad uso residenziale (colonna A) e commerciale-industriale (colonna B). I valori sono espressi in  $mg \cdot kg^{-1}$  p.s.

		media (n=3)	dev.st.	dev.st. %	colonna A	colonna B
As	1	49	6	12.2	20	50
	2	42	5	11.9		
Cr	1	55	4	7.3	150	800
	2	60	5	8.3		
Mn	1	670	30	4.5		
	2	543	15	2.8		
Fe	1	37600	1300	3.5		
	2	36800	1300	3.5		
Ni	1	26	0.9	3.5	120	500
	2	25	1	4		
Cu	1	35	3	8.6	120	600
	2	35	2	5.7		
Zn	1	230	10	4.4	150	1500
	2	220	10	4.5		
Cd	1	0.65	0.05	8	2	15
	2	0.7	0.05	8		
Pb	1	32	2	6.3	100	1000
	2	29	3	10.3		

Dal confronto con i limiti di legge si evidenziano dei superamenti significativi solo per l'arsenico totale



e lo zinco. In particolare, l'arsenico totale si trova in concentrazioni maggiori rispetto alle concentrazioni limite previste dalla legge italiana per i suoli ad uso residenziale in diverse aree dell'entroterra veneziano probabilmente sia a causa di fattori naturali che antropici (Scazzola, 2002).

### 3.2.2. Specazione geochimica

I grafici di Fig. 4 sintetizzano i risultati della procedura di specazione geochimica (vedi Fig.1).

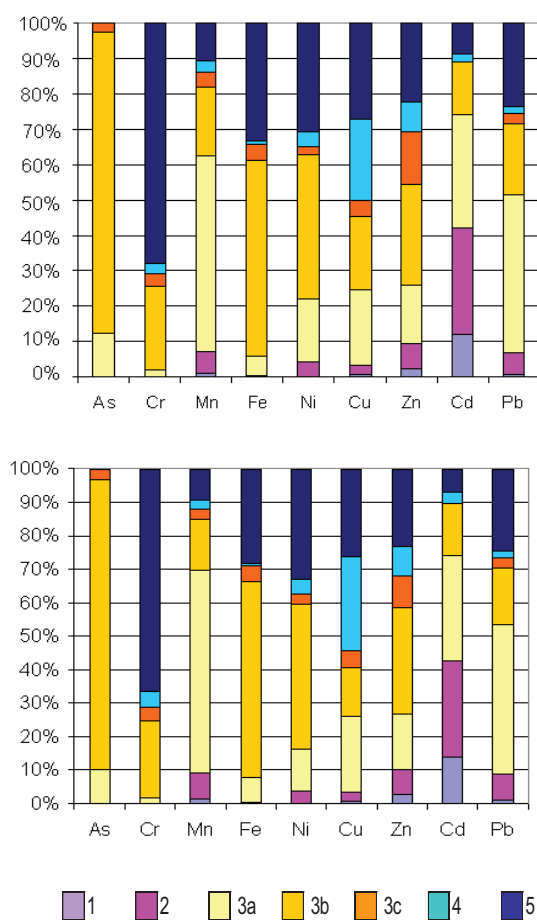


Fig. 4. Istogrammi cumulativi rappresentanti la distribuzione percentuale dei metalli nelle varie fasi geochimiche nei due campioni analizzati.

Dai risultati emerge che la fase mobilizzabile nella quale sono prevalentemente presenti i diversi elementi considerati è quella corrispondente agli

ossidi e idrossidi di Fe e Mn, mentre generalmente fasi associative minori sono risultate, in questo studio, i carbonati labili e la materia organica e i solfuri.

In particolare, l'arsenico è risultato associato agli ossidi/idrossidi di Fe e Mn e quindi quasi tutto potenzialmente biodisponibile in condizioni riducenti.

### 3.3. Sperimentazione in campo sulla fitoestrazione

Pur procedendo con periodiche aggiunte di nutrienti e con le annaffiature richieste, le piante hanno mostrato una scarsa capacità di crescita nel terreno del sito oggetto dello studio; si è infatti osservata in tutte le parcelle una crescita ridotta della biomassa aerea e un limitato sviluppo della biomassa radicale. Poiché le concentrazioni di arsenico e di altri inquinanti nel suolo non presentano livelli tali da causare effetti tossici rilevanti nei confronti delle piante, le difficoltà di crescita sono state attribuite alle proprietà del suolo, ed in particolare allo scarso contenuto di carbonio organico ed alla sua natura limo-argillosa.

Nell'arco del periodo di sperimentazione infatti le piante sono state sottoposte a notevoli variazioni delle condizioni climatiche: si è passati da temperature molto elevate nel periodo estivo, con lunghi periodi di forte insolazione, a situazioni di piovosità molto intensa nel periodo autunnale, con temperature anche piuttosto basse in alcuni giorni. Nel periodo caldo e secco si è osservato che il suolo, a causa dell'elevato contenuto di argilla, formava una dura crosta superficiale percorsa da crepe, che imponeva forti limitazioni allo sviluppo e alla penetrazione delle radici nel suolo. Nel periodo piovoso autunnale si osservava un eccessivo ristagno d'acqua e la compattazione del suolo; tali condizioni possono determinare una limitazione degli scambi gassosi tra l'atmosfera e la soluzione circolante, e causare di conseguenza una carenza di ossigeno per le radici delle piante.

#### 3.3.1. Bioaccumulo di arsenico

Nonostante le difficoltà di crescita sopra esposte, le piante di *P. vittata* hanno comunque mostrato un'elevata capacità di accumulare arsenico dal suolo.

Infatti, a fronte di concentrazioni iniziali pari a circa  $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , dopo 60 giorni di crescita nelle parcelle di sperimentazione i livelli di arsenico nelle fronde sono aumentati fino a due ordini di grandezza. Nel secondo campionamento, eseguito dopo ulteriori 45 giorni, le concentrazioni misurate nelle fronde sono risultate comprese tra 200 e  $900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , mostrando quindi un aumento della capacità di bioaccumulo nel tempo (Fig. 5).

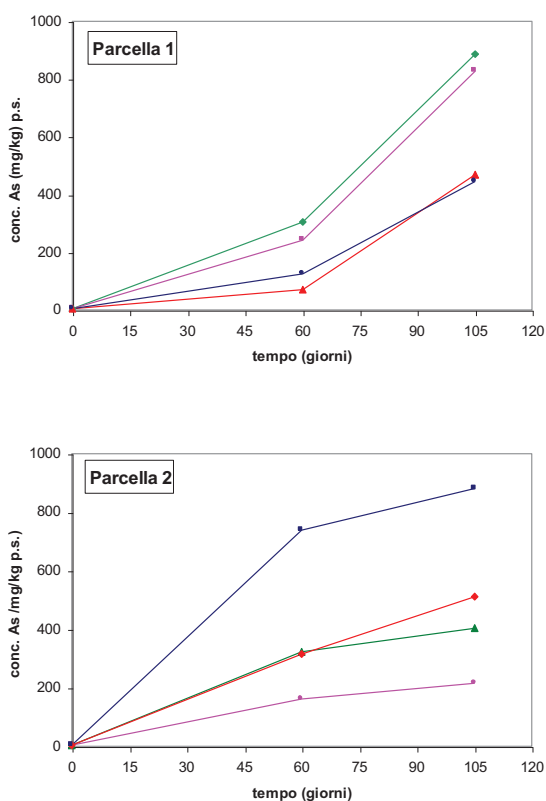


Fig. 5. Concentrazione di arsenico nelle fronde di *P. vittata* (esprese in  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  di peso secco) in relazione al tempo di esposizione.

Tali concentrazioni sono paragonabili a quelle riportate in letteratura, sebbene in questa sperimentazione in campo le piante siano state esposte a condizioni notevolmente diverse; infatti, la maggior parte degli studi sono stati condotti in condizioni controllate e costanti, su vasi, in serra. I livelli di arsenico, in particolare, sono dello stesso

ordine di grandezza di quelli relativi a piante cresciute in campo o in serra su suoli con contaminazione moderata (Caille et al, 2004).

Considerando che il suolo della rotonda presenta una concentrazione media pari a circa  $45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , il fattore di bioaccumulo (rapporto tra concentrazione di arsenico nelle piante e concentrazione di arsenico nel suolo) è risultato compreso tra 0.8 e 16 per i campioni relativi a 60 giorni di esposizione e tra 4.8 e 20 per i campioni relativi a 105 giorni, mentre il fattore di traslocazione (rapporto tra concentrazione di arsenico nelle fronde e concentrazione di arsenico nelle radici) è risultato circa pari a 10. Questi valori sono confrontabili con i dati di letteratura (Caille et al, 2004), tenendo conto anche dell'alta variabilità dei fattori di bioaccumulo riportati per *P. vittata*, dovuta alla varietà di condizioni sperimentali (tempi e modi di esposizione, caratteristiche dei suoli, età delle piante, ecc.).

Nei grafici di Fig. 5 sono riportate le concentrazioni di arsenico misurate nelle fronde di *P. vittata* nelle due parcelle di sperimentazione.

Come si può notare, pur essendoci una certa variabilità nelle concentrazioni riscontrate nelle diverse parcelle, così come tra quelle in piante diverse all'interno della stessa parcella, tale variabilità risulta comunque inferiore a quanto ci si attendeva. Infatti, il suolo presentava un notevole grado di disomogeneità, che è stata mantenuta al fine di operare in condizioni simili a quelle in cui ci si può trovare nell'ambito di un intervento di fitorimediazione su larga scala. Il suolo perciò non è stato setacciato o finemente omogeneizzato, ma semplicemente smosso in superficie per consentire la piantumazione. Le piante delle parcelle 1 e 2 hanno mostrato mediamente la stessa efficienza di bioaccumulo.

#### 4. Conclusioni

I risultati della speciazione geochimica hanno evidenziato che l'arsenico è associato agli ossidi/idrossidi di Fe e Mn e quindi quasi tutto potenzialmente biodisponibile in condizioni riducenti.

Sulla base delle informazioni derivanti dalle analisi chimico-fisiche è risultato che il suolo è carente di carbonio e quindi di sostanza organica

umificata che nei terreni agricoli funziona da promotore della fertilità.

A causa della carenza di humus, il terreno in studio, di prevalente natura limo-argillosa, si è dimostrato soggetto a perdita dello strato aggregato poroso e a formazione di crepe e croste superficiali in seguito all'azione alternata di siccità e pioggia causando asfissia e costipazione.

Nonostante le condizioni pedoclimatiche avverse, *P. vittata* ha dimostrato un'elevata capacità di bioaccumulo di As nella porzione aerea. Tuttavia, la biomassa prodotta ed il volume di suolo esplorato dalle radici non sono ancora sufficienti per pensare ad una applicazione di fitoestrazione su larga scala nel sito in esame.

Lo studio sta quindi proseguendo con l'ottimizzazione delle pratiche agronomiche (aggiunta di ammendanti e ottimizzazione del bilancio idrico) per migliorare la sopravvivenza e la produttività di *P. vittata* in campo, al fine di ottimizzare la fitoestrazione di As dal suolo in studio.

## Riferimenti bibliografici

- Argese E. and Bettiol C., 2000. Heavy metal partitioning in sediments from the Lagoon of Venice (Italy). *Toxicological and Environmental Chemistry* **79**: 157-170.
- Barbaferri M., 2005. Phytoremediation. In: Bonifica di siti contaminati, McGraw-Hill Milano, pp. 409-424.
- Bettiol C., Stievano L., Bertelle M., Delfino F. and Argese E., 2008. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. *Applied Geochemistry* **23**: 1140-1151.
- Caille N., Swanwick S., Zhao F.J. e McGrath S.P. 2004. Arsenic hyperaccumulation by *Pteris vittata* from arsenic contaminated soils and the effect of liming and phosphate fertilisation. *Environmental Pollution* **132**: 113-120
- Epstein, E. 1972. Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives. Wiley, New York.
- Giardini L., 1989. Agronomia Generale. Pàtron Ed., Bologna.
- Gisotti G. 1988. Principi di geopedologia. Calderini Ed., Bologna.
- Ma L.Q., Komar K.M., Tu C., Zhang W.H., Cai Y., Kennelley E.D. 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic - a hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature* **409**: 579.
- Minganti V., Cornara L., Piana M., Corallo A. e Mariotti M.G. 2004. Arsenic biomonitoring using a hyperaccumulator fern (*Pteris vittata*). *J. Environ. Monit.* **6**: 23-25.
- Raskin I., Ensley B.D., 2000. Phytoremediation of toxic metals. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Rizzi L., Petruzzelli G., Poggio G., Vigna Guidi G., 2004. Soil physical changes and plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization. *Chemosphere* **57**: 1039-1046.
- Scazzola R., 2002. Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano. Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia, Centro Agroambientale ARPAV di Castelfranco Veneto, Settore Politiche Ambientali della Provincia di Venezia e Settore Sicurezza del Territorio del Comune di Venezia.
- Tarabbia E., 2005. Le analisi chimiche del suolo: uno strumento indispensabile per un'agricoltura di qualità. *Notizie Bieticole*, Maggio-Giugno, pp. 10-14.
- Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**: 844-851.
- Trotta A., Falaschi P., Cornara L., Minganti V., Fusconi A., Drava G., Berta G. 2006. Arbuscular mycorrhizae increase the arsenic translocation factor in the As hyperaccumulating fern *Pteris vittata* L. *Chemosphere* **65**:74-81.
- Tu, C., Ma, L.Q., Bondada, B., 2003. Arsenic accumulation in the hyperaccumulator Chinese brake and its utilization potential for phytoremediation. *J. Environ. Qual.* **31**: 1671-1675.
- Wenzel W.W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E. and Adriano D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* **436(2)**: 309-323.
- Zerbi G., Marchiol L., 2004, in: Fitoestrazione di metalli pesanti. Ed universitaria Udinese, Udine, pp. 29-32.