



**UNIVERSITA' CATTOLICA DEL SACRO CUORE
PIACENZA**

Scuola di Dottorato per il Sistema Agro-alimentare

ciclo XXIII

S.S.D.: AGR13

**RAPPORTI PIANTA-SUOLO
IN SITI INQUINATI DA METALLI PESANTI**

**Tesi di Dottorato di: Massimo CAGNIN
Matricola: 3611463**

Coordinatore: Ch.mo Prof. Gianfranco PIVA

Tutor: Ch.mo Prof. Gian Maria BEONE

Ch.mo Prof. Giovanni CACCO

Anno Accademico 2009/2010

A Monica e Lilly...

RIASSUNTO

L'attività di ricerca ha previsto il confronto fra due siti inquinati da metalli pesanti e due siti controllo naturali. Contrariamente ai parametri chimico-fisici e ai contenuti in metallo dei suoli, le analisi vegetazionali non hanno evidenziato differenze significative tra i siti. E' stata necessaria la messa a punto strumentale di tecniche ICP-OES, ED(P)XRF per la calibrazione empirica di un XRF portatile, per le osservazioni puntiformi *in situ* di suoli e flora ed è stata modificata la metodica ufficiale per le stime della biodisponibilità dei metalli pesanti nei suoli inquinati. 6 specie comuni ai 4 siti sono state valutate per i loro TF e BAF. Viene confermata la specie-specificità del TF e del BAF per il quale è stato elaborato un inedito algoritmo per un corretto confronto tra le specie. Tra le sei specie, *Silene Alba* ha i migliori TF e BAF. Successivamente, sono state valutate alcune caratteristiche del *Pennisetum clandestinum*, candidato per la fitodepurazione: tollera le concentrazioni di arseniato tipiche dei suoli inquinati, l'arseniato è un inibitore competitivo del trasporto del fosfato, possiede un'elevata velocità di assorbimento dell'arseniato che accumula nella radice, ma non lo trasloca nella frazione epigea, parte dell'As(V) viene ridotto ad As(III) che viene efflusso dalla radice.

PAROLE CHIAVE

Arseniato, assorbimento radicale, biodisponibilità, biodiversità, comunità vegetali, fosfato, ICP, metalli pesanti, *Pennisetum clandestinum*, speciazione arsenico, suoli inquinati, XRF

ABSTRACT

The research has provided a comparison between two heavy metals polluted sites and two natural control sites. Unlike physical-chemical parameters and metal content in the soils, vegetation analysis showed no significant differences between sites. The development and optimization of instrumental techniques ICP-OES and ED(P)XRF was necessary to calibrate empirically a portable XRF for soil and flora point observations *in situ* and the official method for estimation of bioavailability of heavy metals in polluted soil was changed. Six species, common to the four sites, were evaluated for their TF and BAF. Were confirmed the TF and the BAF species-specificity for which it was developed a novel algorithm to obtain a correct comparison among species. Among the six species, *Silene Alba* has the best TF and BAF. In the second stage, some characteristics of *Pennisetum clandestinum*, candidate for the phytoremediation, were assessed: it tolerates arsenate concentrations typical of polluted soil, arsenate is a competitive inhibitor of phosphate transport, it has a high uptake rate of arsenic that accumulates in the root, but it doesn't move in the aboveground fraction and part of As(V) is reduced to As(III), which is efflux from roots.

KEYWORDS:

Arsenate, arsenic speciation, bioavailability, biodiversity, heavy metals, ICP, *Pennisetum clandestinum*, phosphate, plant communities, polluted soils, root uptake, XRF

INDICE

Pagina

1	PREMESSA	5
2	INTRODUZIONE	7
3	SINTESI STORICA E ATTUALITÀ SU PORTO MARGHERA	11
3.1	STORIA DEL TERRITORIO	11
3.2	IL QUADRO AMBIENTALE DI RIFERIMENTO	13
3.3	QUALITÀ DEI SUOLI E LORO STATO DI CONTAMINAZIONE.....	15
3.4	ANALISI DEL RISCHIO E I RISCHI DELL'INQUINAMENTO	16
3.5	PORTO MARGHERA: NORMATIVA VIGENTE	17
4	LA FITODEPURAZIONE	19
4.1	INTRODUZIONE.....	19
4.2	CATEGORIE DI FITODEPURAZIONE.....	21
4.2.1	<i>Fitoestrazione</i>	21
4.2.2	<i>Fitostabilizzazione</i>	21
4.2.3	<i>Fitodegradazione</i>	22
4.2.4	<i>Fitovolatilizzazione</i>	22
4.2.5	<i>Rizofiltrazione</i>	22
4.2.6	<i>Rizodegradazione</i>	23
4.3	CONSIDERAZIONI SULLA FITODEPURAZIONE	23
4.4	ASPETTI POSITIVI E NEGATIVI DELLA FITODEPURAZIONE	25
4.4.1	<i>Positività</i>	25
4.4.2	<i>Criticità</i>	26
4.5	PIANTE TRANSGENICHE PER LA FITODEPURAZIONE	28
4.6	CONSIDERAZIONI DI SINTESI	30
5	I METALLI PESANTI	31
5.1	PREMESSA.....	31
5.2	METALLI PESANTI NEL SUOLO.....	32
5.2.1	<i>Generalità</i>	32
5.2.2	<i>La biodisponibilità</i>	32
5.2.3	<i>Fattori condizionanti la biodisponibilità dei metalli nel suolo</i>	34
5.3	RISPOSTA DELLE PIANTE NEI CONFRONTI DEI METALLI PESANTI	37
5.3.1	<i>Bersagli fisiometabolici dei metalli pesanti</i>	40
6	LA BIODIVERSITÀ	43
6.1	GENERALITÀ	43
6.2	L'IMPORTANZA DELLA BIODIVERSITÀ.....	44
6.3	INDICI DI BIODIVERSITÀ	45
6.3.1	<i>Indici di abbondanza della specie</i>	45
6.3.2	<i>Modelli di distribuzione dell'abbondanza relativa</i>	45
6.3.3	<i>Indici di abbondanza relativa</i>	47
6.3.4	<i>Scelta dell'indice</i>	48
6.4	METALLI PESANTI E BIODIVERSITÀ	48
7	ASPETTI LEGISLATIVI	51
7.1	PREMESSA.....	51
7.2	NORMATIVA INTERNAZIONALE	51
7.3	NORMATIVA EUROPEA	51
7.4	NORMATIVA NAZIONALE	52

PRIMA PARTE

8	SCOPO DEL LAVORO	59
9	MATERIALI E METODI.....	61
9.1	INDAGINI SVOLTE.....	61
9.2	INDIVIDUAZIONE, SCELTA DEI SITI E CAMPIONAMENTI.....	63
9.3	ANALISI CHIMICO FISICHE DEI SUOLI.....	63
9.3.1	<i>Prelievo e preparazione del campione</i>	<i>63</i>
9.3.2	<i>Umidità.....</i>	<i>63</i>
9.3.3	<i>Tessitura.....</i>	<i>63</i>
9.3.4	<i>pH.....</i>	<i>64</i>
9.3.5	<i>Carbonio organico e azoto totale.....</i>	<i>64</i>
9.3.6	<i>Basi scambiabili.....</i>	<i>64</i>
9.3.7	<i>Capacità di scambio cationico (CSC).....</i>	<i>64</i>
9.3.8	<i>Calcolo del grado di saturazione in basi.....</i>	<i>64</i>
9.3.9	<i>Contenuto elementare totale.....</i>	<i>64</i>
9.4	INDAGINI E ANALISI CHIMICHE VEGETAZIONALI	65
9.4.1	<i>Analisi fitosociologica.....</i>	<i>65</i>
9.4.2	<i>Prelievo e trattamento del materiale vegetale.....</i>	<i>66</i>
9.4.3	<i>Umidità.....</i>	<i>66</i>
9.4.4	<i>Metalli pesanti e fattore di traslocazione</i>	<i>67</i>
9.5	BIODISPONIBILITÀ.....	67
9.6	FATTORE DI BIOACCUMULO	68
9.7	CALCOLI STATISTICI	68
10	MESSA A PUNTO STRUMENTALE	69
10.1	PREMESSA.....	69
10.2	ICP-OES.....	70
10.2.1	<i>Studio delle problematiche.....</i>	<i>70</i>
10.2.2	<i>Condizioni operative</i>	<i>72</i>
10.3	ED-XRF	75
10.3.1	<i>Preparazione del campione.....</i>	<i>75</i>
10.3.2	<i>Configurazione strumentale</i>	<i>75</i>
10.3.3	<i>Modelli di calcolo.....</i>	<i>76</i>
10.4	XRF PORTATILE	81
10.5	VALIDAZIONE	82
10.6	CONCLUSIONI.....	84
10.7	BIBLIOGRAFIA.....	86
11	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	87
11.1	INDIVIDUAZIONE E SCELTA DEI SITI.....	87
11.2	ANALISI CHIMICO FISICHE DEL SUOLO.....	91
11.2.1	<i>Caratterizzazione.....</i>	<i>91</i>
11.2.2	<i>Contenuto elementare totale.....</i>	<i>94</i>
11.3	ANALISI VEGETAZIONALE.....	100
11.3.1	<i>Analisi fitosociologica.....</i>	<i>100</i>
11.3.2	<i>Metalli pesanti.....</i>	<i>105</i>
11.3.3	<i>Fattore di traslocazione</i>	<i>110</i>
11.4	BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI PESANTI E FATTORE DI BIOACCUMULO	111
11.5	CONCLUSIONI.....	121

SECONDA PARTE

12	PREMESSA	125
13	INTRODUZIONE	129
13.1	L'ARSENICO	129
13.1.1	Notizie.....	129
13.1.2	Arsenico nel suolo	129
13.1.3	Effetto della rizosfera sulla speciazione dell'arsenico	130
13.1.4	Arsenico nella pianta.....	130
13.1.5	Destino metabolico dell'arsenico nelle piante: riduzione di arseniato ad arsenito e compartimentazione vacuolare	132
13.1.6	Meccanismi di traslocazione dell'arsenico all'interno della pianta	134
13.1.7	Effetto delle micorrize sulla disponibilità dell'arsenico.....	134
13.1.8	Esempi di piante tolleranti all'arsenico	135
13.1.9	La <i>Pteris vittata</i> : una felce iperaccumulatrice di arsenico	135
13.1.10	Influenza metabolica dell'arsenico sui cammini metabolici.....	137
13.2	PENNISETUM CLANDESTINUM	137
14	SCOPO DEL LAVORO	139
15	MATERIALI E METODI	141
15.1	CONDIZIONI DI ALLEVAMENTO.....	141
15.2	DETERMINAZIONE DELL'EC ₅₀	141
15.3	ASSORBIMENTO DEL FOSFATO E DELL'ARSENATO.....	141
15.4	DETERMINAZIONE DELL'ARSENICO TOTALE.....	141
15.5	ANALISI DELLA SPECIAZIONE DELL'ARSENICO	141
15.6	ANALISI STATISTICA.....	142
16	RISULTATI E DISCUSSIONE	143
16.1	TOLLERANZA ALL'ARSENATO	143
16.2	CINETICHE DEL TRASPORTO DELL'ARSENATO	144
16.3	CINETICHE DEL TRASPORTO DEL POTASSIO	145
16.4	CINETICHE DEL TRASPORTO DEL FOSFATO	147
16.5	ASSORBIMENTO DELL'ARSENATO E DEL FOSFATO.....	148
17	CONCLUSIONI FINALI	153
18	BIBLIOGRAFIA	155
19	ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	175
20	APPENDICE	179
20.1	BREVE DESCRIZIONE DELLE SPECIE TRATTATE	179
20.2	ESEMPIO DI SCHEMA PER IL RILIEVO FLORISTICO EFFETTUATO NEI SITI.....	186
20.3	GRAFICI RELATIVI ALLE FREQUENZE DELLE SINGOLE SPECIE NEI QUATTRO SITI.....	187
20.4	ALCUNE NOTIZIE IN MERITO AI METALLI TRATTATI.....	191
20.4.1	As – Arsenico.....	191
20.4.2	Cu – Rame	192
20.4.3	Ni – Nichel.....	193
20.4.4	Pb – Piombo	194
20.4.5	Zn – Zinco.....	195
20.5	SPECIFICHE TECNICHE DELLA STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....	197
20.5.1	ICP SPECTRO CIROS VISION EOP	197
20.5.2	ICP SPECTRO ARCOS EOP	198
20.5.3	XRF SPECTRO XEPOS.....	199
20.5.4	XRF SPECTRO xSORT	199

1 PREMESSA

La presente tesi tratta della problematica dei metalli pesanti secondo due distinti punti di vista: fitopedologico e fisiometabolico. La tesi risulta quindi suddivisa in due parti, nella prima viene considerato il comportamento dei metalli pesanti e il loro effetto sulla vegetazione. Nella seconda viene analizzato l'effetto dell'arseniato, un sale dell'arsenico (metalloide ampiamente diffuso nella Regione Veneto), su alcuni aspetti fisiometabolici in *Pennisetum clandestinum* Hochst. ex Chiov., specie candidata ad essere utilizzata nelle tecniche di fitodepurazione.

Le numerose industrie petrolchimiche che hanno operato per quasi un secolo nel territorio di Porto Marghera hanno provocato un grave inquinamento ambientale. Oggi alcune delle industrie di base hanno esaurito gran parte della loro capacità propulsiva e ora le aree da loro occupate devono essere bonificate sia per la tutela della salute e dell'ambiente, sia per le esigenze di valorizzazione del territorio ai fini di uno sviluppo ecocompatibile. Come premessa alla bonifica attualmente in corso, si è resa necessaria la valutazione dello stato di inquinamento dell'intera area: sono stati eseguiti monitoraggi del suolo e delle acque sotterranee, sono state catalogate le presenze di inquinanti organici e inorganici presenti nei differenti suoli. A fronte di una rilevante quantità di dati disponibili relativi al suolo, poche sono ancora le notizie sullo stato vegetazionale dei siti inquinati. Non è stato infatti percepito il ruolo importantissimo della relazione pianta-suolo sull'evoluzione di un ecosistema seppure inquinato. Il binomio pianta-suolo rappresenta la più piccola unità funzionale di un ecosistema e quindi rappresenta un fattore decisivo per la comprensione delle caratteristiche e del comportamento dell'ecosistema stesso. Ad un inquinamento del suolo corrisponde una risposta da parte della vegetazione che evolve e si modifica in funzione delle mutate condizioni. Tuttavia la vegetazione è in grado di modificare il suolo, ad esempio, la sostanza organica prodotta dalla pianta genera una *lettiera* specie-specifica e quest'ultima evolve in materiale unico che secondo le sue specificità sarà in grado di modificare differenzialmente struttura e composizione del suolo. La vegetazione presente nei suoli inquinati è in grado di detossificarli dai metalli pesanti insolubilizzandoli e avviandoli così ai processi di *aging*, fenomeni naturali per i quali non si dispone ancora di approfondite conoscenze.

In quest'ottica è stato intrapreso uno studio comparativo del rapporto pianta-suolo in differenti siti inquinati. Lo scopo è stato quello di aumentare le attuali conoscenze sulle dinamiche delle composizioni vegetazionali sottoposte ad eventi inquinanti con l'idea che specie vegetali cresciute in ambienti molto inquinati possano acquisire caratteri di resistenza utili all'applicazione in tecniche di fitodepurazione.

Recenti studi hanno rivelato la presenza naturale di arsenico nei suoli agrari e in quelli naturali della Regione Veneto e in particolare nell'entroterra veneziano della laguna veneta (D'Aprile et al., 2006). La presenza di rilevanti quantità di arsenico è giustificata dall'abbondanza di questo metalloide nelle rocce madri presenti nelle zone collinari e montane. La diffusione dell'arsenico in pianura fino alla gronda lagunare è attribuibile al processo di disgregazione ed erosione (*weathering*) della roccia madre con il conseguente rilascio dell'arsenico nel corso dei millenni trasportato dai corsi d'acqua superficiali e attraverso le falde sotterranee nell'intero territorio fino alla Laguna Veneta. La quantità di arsenico, dovuto a queste cause naturali, presente nei sedimenti e nei terreni varia dagli 8 a 30 mg kg⁻¹ (Degetto et al., 2001), ma studi recenti riportano presenze di arsenico fino a 40 mg kg⁻¹, concentrazioni che superano il valore limite di legge (20 mg kg⁻¹) per i siti residenziali (D.Lgs. 152/2006). Pertanto l'arsenico, unico tra i metalli pesanti, riveste due caratteristiche. Da un lato deriva da una fonte puntiforme, è il caso dei siti contaminati da ceneri di pirite (Vamerli et al., 2009) dove si sono rilevate concentrazioni di 300 – 800 mg kg⁻¹. Dall'altro può derivare da fonte diffusa d'inquinamento naturale poiché risulta ampiamente distribuito in gran parte del territorio a concentrazioni. Rispetto ai limiti di legge, tossiche e/o sub-tossiche.

Per questo motivo l'attenzione è stata rivolta alla fitodepurazione come la più idonea tecnica da utilizzare per la decontaminazione dell'arseniato in considerazione della sua ampia diffusione nel territorio che non permette di affrontare il disinquinamento con tecniche basate su trattamenti fisico-meccanici del suolo. *Pennisetum clandestinum* Hochst. ex Chiov. è una specie a rapida crescita, con un apparato radicale molto espanso che permane in fase vegetativa per quasi tutto l'anno; caratteristiche queste molto apprezzate nelle tecniche di fitodepurazione. Gli aspetti che ci si è proposti di indagare in *P. clandestinum* sono stati la resistenza all'arseniato, la velocità di trasporto e accumulo nelle parti epigee oltre all'eventuale capacità di convertire all'interno dei suoi tessuti l'As (V) ad As (III), una forma chimica meno tossica, per la pianta, come è stato già riscontrato in *Holcus Lanatus* (Logoteta et al., 2009).

2 INTRODUZIONE

Le attività industriali sono le principali fonti di rilascio di inquinanti che, se non sono confinati, vengono dispersi nell'ambiente. E' il caso degli elementi gassosi che essendo a diretto contatto con l'aria si diffondono nell'atmosfera, oppure quelli facilmente solubili in acqua che provocano l'inquinamento dei fiumi, laghi, lagune, mari e oceani. Vi è anche una categoria di inquinanti che possiede proprietà chimico-fisiche tali da essere in grado di fissarsi sulla matrice suolo. Si possono, pertanto, classificare i contaminanti in due grandi categorie: quelli che si diffondono facilmente nell'aria e nell'acqua, quelli invece che si fissano nel suolo o che nel suolo possiedono scarsa o nulla capacità di diffusione. Da questa seconda categoria di contaminanti prendono origine i cosiddetti "siti inquinati": aree più o meno vaste sulle quali sono presenti e persistono nel tempo uno o più contaminanti.

Le conseguenze della contaminazione dei suoli sono numerose (Raicevic et al., 2005): gli ecosistemi subiscono gravi danni, le catene alimentari sono profondamente alterate, le produzioni agricole vengono drasticamente ridotte, peggiora la qualità delle risorse idriche e tutto questo con danni economici rilevanti e con riflessi negativi per la salute degli animali e per quella umana. La salute dei cittadini che dovrebbe essere peraltro tutelata come diritto fondamentale sancito dall'art. 32 della Costituzione Italiana "La Repubblica tutela la salute come fondamentale diritto dell'individuo e interesse della collettività". Le stime prodotte dall'APAT evidenziano che in Italia l'estensione dei siti inquinati che richiedono prioritariamente di essere bonificate è di 672.000 ettari, equivalenti al 2,2% della superficie nazionale (APAT, 2003). Essi sono distribuiti, come risulta da censimento, in circa 57 Siti Contaminati di Interesse Nazionale (SIN), la cui bonifica è coordinata direttamente dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare, mentre altri 15.000 siti ricadono sotto le competenze regionali. Tra le specificità dei siti censiti numerosi sono i cosiddetti *brownfields*, si tratta di siti abbandonati, inattivi o sotto-utilizzati, che hanno ospitato in passato attività produttive in genere, industriali o commerciali, per i quali molto spesso il recupero si presenta particolarmente difficile.

Tra questi siti, grande importanza riveste quello di Porto Marghera in provincia di Venezia sia per la vastità del sito, sia per la sua posizione *water front* lagunare di per sé definibile come sito sensibile e sia per le sue vicinanze con la particolarissima città di Venezia. Nel territorio di Porto Marghera il rilascio di elementi inquinanti ammonta a circa 100.000 tonnellate per anno di cui oltre 700 t di composti cancerogeni. Per quasi un secolo, i suoli sono stati contaminati dalle numerose attività industriali con un'ampia varietà di composti tossici dando origine ad un'elevata numerosità di siti specifici per categorie d'inquinanti presenti. Anche se la contaminazione si presenta complessa per l'elevato numero di classi di sostanze inquinanti che si sono rinvenute, la visualizzazione spaziale della contaminazione consente di attribuire, per quasi il 50% della superficie contaminata, alla presenza, in forma non associata, di due sole categorie principali: i metalli e gli idrocarburi. Perciò, nonostante la gravità dell'inquinamento di Porto Marghera, i siti sono caratterizzati dalla presenza di una o poche specie d'inquinanti che consentono così l'applicazione di specifiche e mirate metodologie di disinquinamento con conseguente semplificazione delle procedure di ripristino ambientale.

Il sito inquinato coincide con il luogo fisico dove sorgeva la "fabbrica" che ha rilasciato gli elementi inquinanti. Questo nel tempo ha prodotto una tipologia abbastanza numerosa d'inquinamento sito-specifico con una distribuzione nel territorio a macchia di leopardo. E' il caso ad esempio dell'industria legata alla produzione del cloro, prodotto fin dagli anni '50 con la tecnologia così detta a "celle a catodo di mercurio". Il cloro prodotto viene utilizzato essenzialmente per la sintesi di fosgene e dicloroetano, composti di grande interesse commerciale. Sebbene oggi si sia convertita la produzione di cloro con la tecnologia a "celle a membrana", il sito è tutt'ora inquinato in gran parte da mercurio disperso dalla primitiva tecnologia, poco sicura ed inquinante. Da questo esempio ed anche da altri come quello delle ceneri di pirite usate per la produzione dell'acido solforico tramite arrostitimento della pirite o degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sintetizzati da idrocarburi fossili, ne consegue uno scenario assai diversificato per qualità ed intensità degli inquinamenti. Pertanto le diversità tipologiche dell'inquinamento vengono trattate con specifici interventi come riportato nel "Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera"(figura 2.1).

Da un punto di vista scientifico, il territorio industriale di Porto Marghera si presenta come un eccezionale laboratorio dotato di specifici siti inquinati nei quali si sono accresciute e sviluppate comunità vegetali sottoposte singolarmente all'azione di specifici agenti inquinanti. Le condizioni climatiche più o meno uniformi in tutto il territorio di Marghera permettono anche di attribuire eventuali variazioni, in termini di crescita e stadi fenologici delle comunità vegetali presenti, esclusivamente alle caratteristiche del suolo e

allo stato specifico di inquinamento e non alle variabili climatiche. Questa condizione, per certi versi, può semplificare i confronti tra le popolazioni presenti nei differenti siti essendo tutte soggette alle stesse variazioni climatiche.

Figura 2.1 – Inquinanti presenti a Porto Marghera applicabilità delle tecnologie di bonifica per la loro rimozione.

Contaminanti rilevati a Porto Marghera	+		-		Desorbimento termico	Incenerimento	Vetrificazione	Soil - washing	Dealogenazione	Solvent extraction	Solidificazione/stabilizzazione	Capping confinamento ^e	Discarica
	Landfarming Compostaggio	Bio - pile	Bioreattori slurry phase										
ORGANICI	Clorobenzeni	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Clorofenoli	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Cloronitrobenzeni	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Organo Clorurati	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Organo Alogenati	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Idrocarburi	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Organo Aromatici	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Ammine	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	IPA	Applicabile	Applicabile	Non Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	PCB	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Non Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Diossine/Furani	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
INORGANICI	Hg	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Metalli	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile
	Inorganici	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile	Applicabile

	Tecnologia Applicabile
	Tecnologia Non Applicabile
	Tecnologia a ridotta efficacia (o dopo verifica di concentrazioni ed eluati per discarica)

da “Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera”

Per questi motivi la vegetazione di questi siti inquinati costituisce un materiale prezioso su cui svolgere ricerche comparative riguardanti i complessi rapporti che avvengono tra pianta e suolo. Confronti inter- e intraspecifici con specie selezionate in differenti aree permetteranno di trarre utili informazioni. La caratterizzazione di questo materiale può consentire la comprensione non solo dei numerosi meccanismi messi in atto dalle piante per il superamento degli stress ambientali, ma anche alcuni essenziali meccanismi fisiometabolici che sono peculiari delle specie vegetali. Pertanto la reattività ovvero la plasticità delle comunità vegetali di fronte a differenti livelli d'inquinamento presenti nell'ampio areale di Porto Marghera, può permettere di chiarire molti aspetti riguardanti i meccanismi fisiomolecolari che stanno alla base della resistenza agli stress. Lo scenario è particolarmente invitante e si presta a interessanti studi di natura

speculativa e applicativa. Il primo riguarda l'evoluzione della biodiversità delle comunità vegetali dei siti in relazione alle caratteristiche del suolo e ai vari stati d'inquinamento dei suoli stessi; questo approccio apre la strada alle analisi genomiche delle specie presenti nei siti allo scopo di identificarne eventuali modificazioni o di verificare se situazioni di stress possano attivare, come recentemente è stato scoperto, alcuni sofisticati meccanismi epigenetici messi in atto dalla pianta per il superamento di stress biotici e abiotici (Sunkar et al. 2007). Il secondo, a carattere applicativo, può essere volto allo studio dal punto di vista fisiometabolico di eventuali varianti genetiche delle specie vegetali evolute nei siti inquinati. Queste potrebbero essere utilizzate in programmi di fitodepurazione per i quali si prevede l'impiego di particolari specie vegetali con grandi capacità di assorbire composti inquinati e con rilevanti proprietà di resistenza agli inquinanti stessi.

La fitodepurazione è un approccio relativamente nuovo per la rimozione di contaminanti, in particolare di metalli pesanti, da suoli inquinati; l'US EPA (2000) l'ha definita come "...l'impiego di piante per il contenimento, la degradazione o l'estrazione di xenobiotici da acque o suoli...". Infatti, la fitodepurazione si fonda su processi naturali attinenti alle capacità dei vegetali di assorbire non solo nutrienti, ma anche molecole xenobiotiche che possono essere accumulate o eventualmente metabolizzate dalle piante stesse. La fitodepurazione studiata ormai da circa 15 anni si configura come una tecnica di disinquinamento ecocompatibile in grado di sostituire almeno in parte i drastici interventi sul suolo assai costosi che ne alterano la morfologia. E' inoltre ritenuta di particolare interesse soprattutto da un punto di vista economico poiché risulta assai meno costosa rispetto alle tradizionali tecniche di bonifica (Salt et al., 1998; Pulford e Watson, 2003). I costi di disinquinamento dipendono moltissimo dal tipo di suolo, dalle condizioni del sito e dal volume di materiale da trattare. In generale le tecniche che prevedono rimediazione *in situ* sono generalmente meno costose di quelle che prevedono l'escavazione dei suoli. In media i costi di bonifica sono di 10 - 100 €/m³ di suolo per i composti volatili o solubili in acqua, se i suoli vengono trattati *in situ*, mentre sono di 60 - 250 €/m³ per trattamenti che prevedono escavazione e ricambio del terreno. L'incenerimento dei suoli contaminati può costare fino a 100 €/m³. Alcuni materiali come i radionuclidi richiedono tecniche particolari che possono costare oltre i 1.000 - 3.000 €/m³ di suolo. I costi del fitorisanamento variano invece da 1000 a 10.000 €/ha¹, equivalenti ad un costo di trattamento di 0,1 - 1 €/m³ per anno nell'ipotesi che le radici scendano fino ad un metro di profondità. Altre stime indicano costi superiori pari a 20 - 130 €/m³, basate su un costo di 3.000 - 20.000 €/ha¹ ad una profondità di 15 cm. Ad esempio, secondo alcune stime riportate da Ensley (2000), per decontaminare un terreno inquinato da piombo negli Stati Uniti, attraverso il tradizionale approccio dell'escavazione e successivo trasporto in discarica, i costi sono approssimativamente di 150 - 350 €/t; il biorisanamento attraverso l'utilizzo di piante permetterebbe, invece, di giungere a valori nell'ordine di 20 - 80 €/t. Nonostante questi e altri incoraggianti risultati la fitodepurazione si colloca ancora tra l'empirismo e la scientificità; ricerche rigorose e opportunamente mirate permetterebbero di giungere alla messa a punto di un vero e proprio modello applicativo finalizzato ad utilizzare le piante per il trattamento di terreni inquinati. Purtroppo le sperimentazioni nell'ambito della fitodepurazione sono assai lunghe e la conduzione di una prova sperimentale *in situ* è molto complicata; cionondimeno essa costituisce un passaggio fondamentale per la verifica dell'efficacia della fitoestrazione in condizioni controllate. Ad oggi, infatti, non esistono conoscenze esaustive in merito alla totalità dei processi fitoestrattivi messi in atto dai vegetali ed è verso questi temi che la ricerca si sta indirizzando. Se si pensa che molte specie vegetali siano state addomesticate dall'uomo nel corso dei secoli per aumentarne la produttività ricorrendo alla selezione di quei caratteri morfofisiologici e genetici ritenuti importanti ed efficaci per l'aumento della produzione agricola, si dovrebbe, anche per le specie da impiegare per la fitodepurazione, provvedere all'individuazione, selezione e miglioramento genetico di alcuni tratti fisiometabolici al fine di massimizzare le loro proprietà fitodepuranti (Jabeen et al., 2009). Questi risultati si potranno ottenere con un approccio scientifico riguardante lo studio delle basi fisiologiche e genetiche delle specie vegetali che crescono in luoghi degradati ed inquinati ai quali si attribuisce il ruolo di selezione ed esaltazione di individui dotati di elevata resistenza agli elementi xenobiotici. Questo permetterebbe di validare e migliorare sensibilmente le tecniche di fitodepurazione fornendo un insieme di conoscenze in grado di superare i limiti che oggi penalizzano la diffusione delle tecniche di fitodepurazione.

Un approccio multidisciplinare allo studio dei siti inquinati che coinvolga discipline quali la scienza del suolo, la biochimica, la geobotanica, l'ecofisiologia, l'agronomia, la genetica e la biologia molecolare, rappresenta il primo presupposto per affrontare con successo il biorisanamento di aree inquinate.

3 SINTESI STORICA E ATTUALITÀ SU PORTO MARGHERA

3.1 STORIA DEL TERRITORIO

Il nome Marghera deriva dal veneziano «mar-ghe-gera» ossia *c'era il mare*, ad indicare la trasformazione dell'originario ambiente naturale barenicolo (figura 3.1). Lo sviluppo di Marghera, iniziato nel '800 rappresenta lo sviluppo capitalistico di Venezia e del suo porto che si concretizza anche con la costruzione della ferrovia Venezia - Milano che svolge il ruolo fondamentale di mettere in contatto l'economia lagunare con la terraferma: viene così reso possibile un rapido collegamento tra il porto e il centro della manifattura industriale italiana, situato nella pianura padana. Col passare degli anni gli scambi commerciali aumentano considerevolmente e a Venezia cresce la volontà di ampliare il porto, inaugurato il primo marzo del 1880 (Chinello, 1975); vengono elaborati, inoltre, numerosi progetti di ampliamento della città in primo luogo per far fronte ad una forte crescita demografica e secondariamente per eliminare l'isolamento commerciale nel quale Venezia si trovava da tempo. Tali progetti individuavano nell'isola della Giudecca il sito dove sarebbe dovuta nascere la nuova zona industriale e il nuovo porto veneziano (Nappi, 1994). Questa soluzione, che Chinello definisce "neo-insulare", aveva il pregio di proseguire idealmente il secolare sviluppo insulare della città attorno al centro storico, S. Marta, Cannaregio nord e Giudecca sud, ma riproponeva i problemi logistici dovuti alle peculiari caratteristiche di Venezia e quindi non avrebbe portato alcun vantaggio consistente a Venezia e ai suoi abitanti. Questo orientamento era comune a tutto il panorama finanziario locale che temeva una perdita d'influenza sui settori produttivi veneziani qualora si fosse attuata la scelta terrestre; cosa che avvenne poiché Marghera nacque e si sviluppò in assoluta autonomia dalle forze politiche ed economiche locali (Chinello, 1975).

Nel 1902 Luciano Petit, capitano marittimo, fortemente sostenuto dal conte Pietro Foscari presenta sulla *Gazzetta di Venezia* un progetto innovativo, un insediamento portuale in terraferma, che avrebbe proiettato Venezia verso l'entroterra e verso i terreni poco costosi necessari alla nuova industria. La zona individuata da Petit per il futuro insediamento era la gronda nord della laguna, in località detta dei "Bottenighi". Nel 1917 un quarto del territorio dell'allora comune di Mestre viene espropriato e affidato alla *Società Porto Industriale* di Venezia che esegue le opere per la creazione di Porto Marghera, l'attuale Fincantieri, secondo il "piano Petit" per la realizzazione di un porto commerciale e industriale ed un nuovo quartiere di terraferma che permettesse di alleggerire il sovraffollamento del centro lagunare. Nasce così Marghera nel 1917 con l'unione al comune di Venezia di altri comuni adiacenti e, nello stesso anno si costituisce il "Sindacato di Studi per Imprese Elettrometallurgiche e Navali nel Porto di Venezia" che affida all'ingegnere Enrico Coen Cagli l'incarico di redigere un progetto per creare a ridosso della laguna veneziana una zona industriale che potesse sfruttare sia la posizione geografica favorevole, sia un bacino di forza lavoro a basso costo. Il 12 giugno del 1917 al "Sindacato" si affianca la Società Porto Industriale di Venezia che realizza tutte le condizioni per rendere operativo l'ambizioso progetto, e il 23 luglio 1917 viene sottoscritta a Roma, tra il Comune di Venezia, il Governo italiano e il Sindacato, la prima "Convenzione relativa alla concessione della costruzione del nuovo porto di Venezia in località Marghera e ai provvedimenti per la zona industriale e il quartiere urbano" (Nappi, 1994).

L'individuazione definitiva della prima zona industriale avviene con il Piano regolatore portuale del 30 ottobre 1925, che insieme alla convenzione addizionale del 18 agosto 1926, viene recepito dal R.D.L. 30/9/1926, n. 1090; con questa convenzione veniva assegnato al conte Giuseppe Volpi, attraverso il "Sindacato di Studi per Imprese Elettrometallurgiche e Navali nel Porto di Venezia", il controllo dello sviluppo del nuovo porto. Il gruppo finanziario aveva voluto tale zona industriale per un accelerato inserimento dell'area veneta nel contesto della crescita e della riorganizzazione produttiva che l'Italia aveva nella siderurgia, nella chimica e nella grande meccanica.

Nel 1919 si avviano i lavori per la costruzione del porto e della zona industriale, e nel 1928 le industrie insediate erano già 58. I primi insediamenti sono industrie di base che lavorano materie prime povere. Ci sono poi impianti di distillazione del carbon fossile e produzione di vetro in lastre, produzione di acido solforico, di fertilizzanti fosfatici, di prodotti anticrittogamici, un cantiere navale, una raffineria, una serie di depositi di oli minerali (Regione Veneto, 2007). Dagli anni '30 si sviluppa l'industria metallurgica e quella dei materiali non ferrosi, zinco e alluminio e sue leghe; si realizza anche un grande impianto per la produzione dell'ammoniaca sintetica per concimi azotati a cui si aggiungono stabilimenti alimentari e una centrale termoelettrica. A fianco a queste attività si insediano in quegli anni svariate produzioni minori: profumi e lenti per occhiali, tessitura feltri e lavorazione del malto per la birra e, per ultimo, imprese di servizi.

Durante la seconda guerra mondiale Marghera fu quasi completamente distrutta dai bombardamenti delle forze alleate e nell'immediato dopo guerra si ritrova in grandi difficoltà: la riparazione degli impianti colpiti in terraferma che è resa difficile per l'impossibilità di reperire i pezzi di ricambio, la disorganizzazione quasi completa del sistema stradale, ferroviario e portuale, l'irrequietezza delle maestranze, sul piano economico e su quello sociale, l'assenza di congrue scorte di materie prime, l'insufficienza delle assegnazioni di combustibile da parte degli Alleati e i perduranti intralci alla ripresa degli scambi con l'estero (Cavanna, 1974). Alla fase di assestamento post-bellico la tendenza espansiva della zona industriale ritorna ben visibile con l'occupazione della zona industriale di numerose attività e edilizia industriale (Nappi, 1994). Volta eminentemente al consolidamento del settore chimico, trainante ed egemone, una delle prime produzioni è il ciclo dell'azoto, precursore della produzione di fertilizzanti, dapprima per Agrimont, poi per Nichem Agricoltura.

Per l'ampliamento del porto e della zona industriale di Venezia-Marghera, dal Genio civile viene proposto per le opere marittime di Venezia un Progetto di massima perfezionato poi con l'istituzione del "Consorzio per l'ampliamento e lo sviluppo di Porto Marghera". È così realizzata la seconda zona industriale su aree sottratte alla laguna mediante interrimento o rialzo del piano campagna con l'impiego di rifiuti e scarti delle lavorazioni industriali e di materiali provenienti dallo scavo dei canali. Su questa seconda zona vengono realizzate le produzioni petrolchimiche, quelle dei refrattari, la carpenteria di precisione, le centrali elettriche e le raffinerie di oli alimentari secondo la ripartizione del territorio in cinque grandi zone: una prima zona (180 ettari) destinata a grandi industrie comprese quelle produttrici di energia elettrica; una seconda (533 ettari) ad esclusivo insediamento industriale; una terza (50 ettari) viene destinata all'insediamento di imprese che valorizzino le risorse locali; una quarta in località Fusina è esclusa dalla destinazione industriale e infine una quinta che è destinata alla formazione di un accesso di uso pubblico alla darsena terminale del canale.

Figura 3.1 – Porto Marghera visto da Venezia



Insedimento industriale di Porto Marghera: là dove un tempo c'erano aquitrini e barene

Dall'esaurimento degli spazi della seconda zona nasce l'idea di un nuovo ampliamento della terza zona industriale di Marghera che avrebbe dovuto vedere ulteriori interramenti di tratti della laguna veneziana a discapito dell'equilibrio idrico fiumi/mare che mantiene in vita la laguna. Questo nuovo ampliamento venne sancito dalla legge 2 marzo 1963 n. 397: "Nuovo ampliamento del porto e zona industriale di Venezia-Marghera" in cui viene delimitata l'area per l'espansione a 4.035 ettari distribuiti in cinque zone con le seguenti destinazioni: la prima di 98 ettari ai servizi generali immediatamente a sud di Fusina; la seconda di 268 ettari al settore commerciale, la terza di 484 ettari al settore petrolifero; la quarta di 100 ettari (più 68 ettari di una fascia per gli elettrodotti e gli oleodotti) a una centrale termoelettrica; la quinta di 1.799 ettari all'attività industriale, a sua volta divisa in 731 ettari per la siderurgia e attività connesse; 1.048 ettari ad altre industrie non siderurgiche (Chinello, 1975).

Nel 1965 iniziano i lavori di scavo del canale Malamocco-Fusina per permettere l'accesso alle banchine di Porto Marghera alle navi di grande stazza e il materiale di risulta viene utilizzato per la realizzazione delle casse di colmata. L'evento catastrofico del 4 novembre 1966 dell'acqua alta, che vide Venezia e le isole invase da un'eccezionale marea, innesca un movimento d'opinione per la salvaguardia di Venezia che si oppone alle opere per la realizzazione della terza zona industriale ritenute causa prima del dissesto idrico del bacino lagunare (Reberschak, 1986). Questa inversione di tendenza nell'opinione pubblica si consolida soprattutto nei primi anni '70. I lavori per la terza zona però sono già iniziati. Ciononostante, attraverso conferenze, comitati, gruppi di studio, sottogruppi, ordini del giorno si arriva il 16 aprile 1973 all'approvazione da parte del Parlamento italiano della prima legge speciale per Venezia; la L. 171/1973 che esclude altri interrimenti in laguna e i previsti lavori per le casse di colmata nell'area della terza zona industriale. Come conseguenza si blocca lo sviluppo spaziale delle aree industriali di Marghera e l'utilizzo delle aree bonificate.

Con la metà degli anni '70 inizia la crisi di Marghera, che si manifesta come un vero e proprio processo di deindustrializzazione: gli approvvigionamenti petroliferi soggetti ad ampie fluttuazioni di mercato accompagnati anche da lentezze dimostrate dalle industrie di Porto Marghera nel processo di adeguamento tecnologico, scientifico, organizzativo hanno posto in crisi il polo industriale complessivo di Porto Marghera.

All'inizio degli anni '80 si assiste a una perdita annua di 1.000-1.200 posti di lavoro con un parallelo invecchiamento degli impianti che mette in discussione il futuro stesso di Porto Marghera, le sue economie di scala, le sue integrazioni produttive. A questo scenario si aggiunge una crisi degenerativa delle attività metalmeccaniche: attività come la cantieristica o la metallurgia non ferrosa vengono abbandonate a se stesse, senza il supporto di adeguati finanziamenti e prive di un'oculata e programmata direzione come nel caso della produzione dell'alluminio; un nodo forse ancora più drammatico è quello della cantieristica, che si ritrova in profonda crisi per la mancanza di aggiornate strumentazioni e di adeguate strategie. Per quanto riguarda il settore chimico Porto Marghera risente della crisi che investe tutta la chimica italiana. Questi eventi non sono distintivi di Porto Marghera, ma sono comuni a tutte le aree industriali costiere dei paesi sviluppati non solo come conseguenza dei trasferimenti degli impianti nei paesi del terzo mondo dove i costi di produzione sono minori, ma anche dal nascere di un'opinione pubblica che non accetta più la distruzione dell'ambiente in cui vive in cambio di uno sviluppo sempre più rapido, e questo movimento d'opinione spinge lentamente i governi all'approvazione di una legislazione "ecologista" che impedisca almeno gli abusi più macroscopici. Questo stato di crisi continua per tutti gli anni '90, tanto che nel 1997 la situazione dell'area industriale di Marghera è caratterizzata da un'ulteriore deindustrializzazione legata alla crisi delle industrie pubbliche di trasformazione. Nell'ultimo decennio si mantengono le attività legate alla lavorazione del petrolio e dei suoi derivati, dei fertilizzanti, dei metalli e dei prodotti chimici riassumibili in quattro macroattività:

- i settori tradizionali della chimica, dell'energia e delle attività petrolifere;
- i settori tradizionali della cantieristica, dell'alluminio, della meccanica, dei cereali, del vetro;
- le attività portuali, cioè quel complesso di imprese che movimentano merci via mare per conto di terzi, in costante aumento per quel che riguarda il volume di traffico marittimo;
- le imprese non legate ai tre gruppi precedenti, i cosiddetti altri settori.

Gravi fenomeni di compromissione dell'ambiente lagunare con effetti sulla salute umana legati alle emissioni delle attività industriali iniziano a manifestarsi negli anni '80 con la contaminazione delle acque lagunari e i danni provocati dalle emissioni in atmosfera e dal contatto con sostanze pericolose sulla salute dei lavoratori e della cittadinanza.

Le progressive modifiche degli assetti produttivi, con le conseguenti chiusure e/o ristrutturazioni aziendali, variazioni di processi industriali e contrazione nell'impegno per ricerca e sviluppo hanno poi fatto emergere il problema della contaminazione dei suoli e delle acque di falda, e la necessità del ripristino, attraverso bonifica dei siti dismessi (Regione Veneto, 2007).

Come conseguenza in quest'ultimo decennio si è assistito a un lento degrado urbanistico contrassegnato dalla presenza di vaste aree dismesse o sottoutilizzate, da fenomeni di inquinamento di grande dimensione e dall'abbandono di molte infrastrutture primarie. Il processo di declino industriale ha avuto come conseguenza un sempre maggiore aumento del tasso di disoccupazione, fenomeno che varie realtà a livello locale e nazionale si sono proposte di risolvere o quanto meno di riportarlo ad un accettabile livello. In un quadro di azioni locali, tese al recupero della valenza strategica dell'area, che vedono partecipi gli Enti Locali e gli stessi apparati produttivi, la Giunta Regionale del Veneto, ha così istituito il 26/11/1997 l'ex "Unità di Progetto per la Riconversione Industriale di Porto Marghera", ora "Direzione Progetto Venezia" con lo scopo di avviare in accordo con Comune, Provincia, Parti Sociali e Ministeri interessati, Industria, Ambiente e Lavori Pubblici, un progetto di intervento radicale sull'area utilizzando i più incisivi strumenti di "programmazione negoziata" come previsti dalla delibera CIPE 21/03/1997. Contemporaneamente alla chiusura o ristrutturazione di alcuni settori aziendali sono diminuiti il consumo di energia, le emissioni atmosferiche, i prelievi e i consumi idrici, gli scarichi non trattati e quelli inquinanti.

3.2 IL QUADRO AMBIENTALE DI RIFERIMENTO

Porto Marghera rappresenta uno dei siti industriali più estesi e importanti del territorio nazionale. La sua superficie complessiva è pari a circa 2.000 ettari occupati da insediamenti industriali, canali e specchi d'acqua, insediamenti del porto commerciale, strade, ferrovie ed altri servizi. Il rapporto tra Porto Marghera e il territorio limitrofo è da sempre conflittuale a causa delle importanti implicazioni ambientali dell'attività industriale e dei conseguenti impatti generati sull'ecosistema lagunare e la terraferma. Soltanto in epoca relativamente recente si è presa coscienza di tali implicazioni e si è percepita la reale pericolosità delle sostanze chimiche utilizzate e prodotte nei processi industriali. Da allora la tutela della salute umana e le esigenze ambientali sono state poste allo stesso livello delle esigenze di carattere produttivo nella definizione delle strategie di pianificazione e programmazione del territorio. In passato a causa di una visione priva di ogni valutazione di carattere ambientale, naturalistico e paesaggistico, ci si è trovati con un assetto territoriale molto degradato.

Per realizzare la riqualificazione della zona portuale il "Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera", riporta il quadro ambientale secondo un modello concettuale chiamato modello DPSIR, elaborato applicando lo schema DPSIR dell'Agenzia Europea per l'Ambiente. Il quadro ambientale viene descritto analizzando i fattori e le pressioni presenti sull'ambiente e valutando effetti e impatti; il modello individua inoltre le azioni volte a prevenire, limitare o eliminare gli impatti sul sistema ambientale.

I fattori considerati per lo schema DPSIR di Porto Marghera si suddividono in naturali e antropici. I primi includono la piovosità, il vento, le maree e l'assetto idrogeologico. Vento e precipitazioni contribuiscono a determinare il livello di qualità dell'aria in quanto responsabili di condizioni di dispersione o di ristagno degli inquinanti. La marea agisce direttamente sull'ecosistema lagunare influenzando gli scambi idrici con i canali industriali. L'assetto idrogeologico è influenzato da interventi di origine antropica quali, scavo di canali, perforazioni e scavo di pozzi.

I fattori antropici sono legati soprattutto alle attività industriali e alla produzione di energia; esse provocano ingenti emissioni in atmosfera, inquinamento degli scarichi idrici, incidenti o sversamenti di sostanze tossiche. Le discariche e i terreni contaminati sono responsabili del trasferimento d'inquinanti, mediante i processi di dilavamento e percolazione, verso gli acquiferi, i suoli limitrofi, i sedimenti dei canali industriali, le acque e i sedimenti delle aree lagunari circostanti. Gli effetti di questi processi sono rilevanti ma difficilmente quantificabili. Anche il trasporto marittimo petrolifero e commerciale riveste un ruolo primario sia per le conseguenze derivanti dal transito di petroliere e navi di grosse dimensioni all'interno del bacino lagunare (risospensione del sedimento, erosione delle sponde, rilascio d'inquinanti nelle acque), sia per i rischi connessi al trasporto di merci pericolose che, in seguito ad incidenti, possono riversarsi in laguna. Anche gli insediamenti urbani sono responsabili di ulteriori carichi inquinanti diretti sul sistema lagunare.

Secondo il modello DPSIR le azioni che possono essere intraprese per eliminare o ridurre gli impatti identificati sono gli interventi sul trasporto marittimo e l'implementazione di sistemi di sicurezza nel trasporto di sostanze pericolose, la riduzione delle emissioni in atmosfera, la riduzione dei carichi direttamente versati in laguna e i marginamenti dei canali industriali. Vi sono inoltre tipologie d'intervento che, di fatto, agiscono contemporaneamente su più livelli secondo la modalità con cui vengono realizzate: i sistemi di monitoraggio che possono essere realizzati al fine di valutare gli effetti di dilavamento e percolazione o direttamente la qualità delle acque sotterranee.

Nel Master Plan è stato inoltre delineato un Modello Concettuale del sito. Con tale definizione s'intende una sintesi delle informazioni di natura storica, chimica, geologica e idrogeologica al fine di

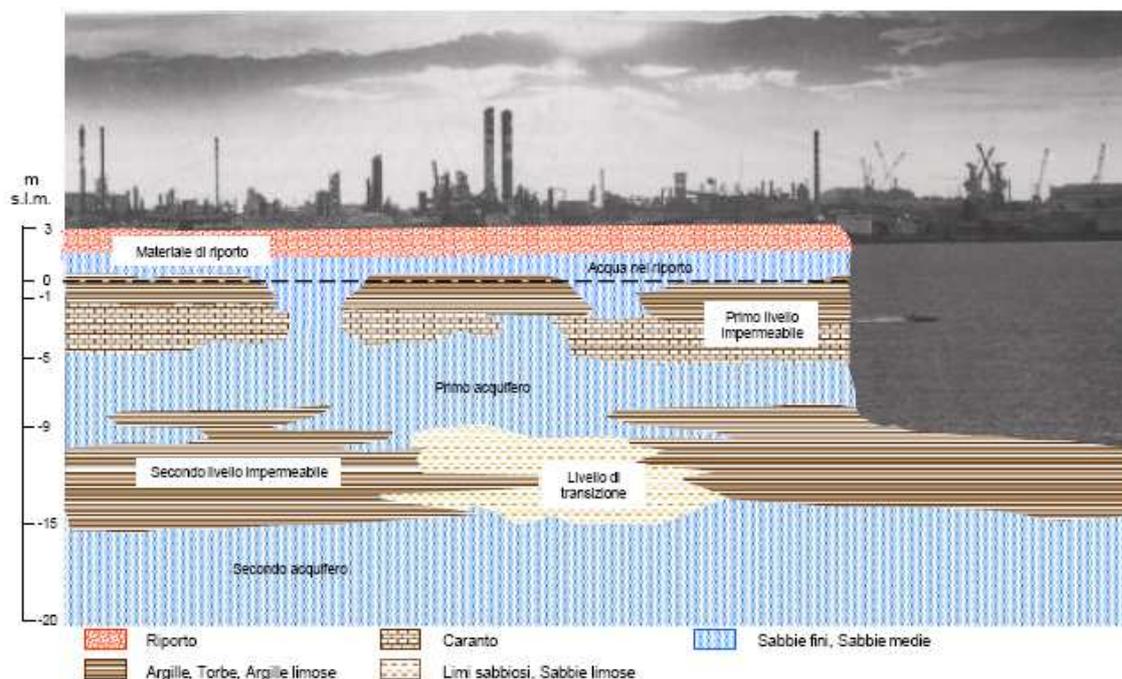
individuare le caratteristiche idrogeologiche e geostratigrafiche dell'area contaminata, indicarne la natura e l'espansione della contaminazione e identificare i bersagli attuali e potenziali dell'inquinamento. Esso è inoltre la base per un'analisi del rischio quantitativa e sito-specifica, che permette la definizione di obiettivi di qualità per suoli e acque sotterranee e gli interventi utili alla diminuzione del rischio per la salute dell'uomo e per l'ambiente.

Il Modello Concettuale Generale di Porto Marghera viene articolato in tre modelli rappresentativi rispettivamente degli assetti geologici e idrogeologici, della contaminazione, dell'esposizione. Per ciò che riguarda l'assetto idrogeologico, le aree per le quali si dispone di dati per la caratterizzazione corrispondono alle macroaree della seconda zona industriale di Porto Marghera, denominate convenzionalmente Penisola della Chimica, Area dei Petroli e Area Fusina.

Nell'ottica di ampliare la base dati disponibile e migliorare la conoscenza dell'assetto idrogeologico dell'area di Porto Marghera, la Regione Veneto con Delibera di Giunta n° 4879/99, ha disposto la realizzazione di uno studio specialistico sul tema "Indagine idrogeologica sull'area di Porto Marghera". Sono stati inoltre delineati, l'assetto lito-stratigrafico, l'assetto piezometrico e parametri idrogeologici; per quarto riguarda il primo, i sedimenti di origine naturale sono costituiti da litotipi a granulometria variabile tra le argille e le sabbie medie, e gli strati sono frequentemente in rapporti eteropici con caratteristiche geotecniche e idrogeologiche variabili nelle tre dimensioni.

La successione lito-stratigrafica può essere così schematizzata: riporto, costituito in prevalenza da sabbia, limo e argilla in proporzioni variabili e presenze locali di elementi ghiaiosi e ciottoli, frammenti di laterizi, residui e fanghi di lavorazione industriale; argilla, argilla limosa, limo argilloso e torba; sabbia medio-fine spesso limosa; argilla, limi e torbe; sabbia medio fine spesso limosa; argille limi e torbe. Il primo livello di materiali a granulometria fine è comunemente caratterizzato da un livello superiore di limo argilloso, con presenza di resti vegetali, tipico di un ambiente di deposito lagunare (barena), e un livello sottostante di argilla grigia sovra consolidata di ambiente deposizionale continentale, nota con il nome di "caranto". Dal punto di vista idrogeologico il modello litostratigrafico del sottosuolo di Porto Marghera, strutturato in alternanze di orizzonti a bassa o bassissima permeabilità e orizzonti prevalentemente sabbiosi più permeabili, si inquadra in quello che viene definito il sistema acquifero multi-falda della bassa pianura veneta. E' importante precisare che si riscontra una notevole variabilità litologica anche tra punti d'indagine adiacenti, riconducibile ai processi naturali che li hanno generati.

Figura 3.2 - Modello geologico ed idrogeologico della zona industriale di Porto Marghera



da "Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera"

3.3 QUALITÀ DEI SUOLI E LORO STATO DI CONTAMINAZIONE

Allo stato attuale le aree interessate da indagini ambientali e/o da interventi di bonifica coprono una superficie complessiva di 1355 ettari, corrispondenti a circa il 38% dell'intero sito nazionale di Venezia - Porto Marghera. Il quadro generale delle contaminazioni rivela che sono poco più di 1100 gli ettari emersi variamente contaminati sia da un punto di vista quantitativo che qualitativo. L'85% dell'area considerata presenta una contaminazione dei suoli superiore ai limiti di legge. Nell'ambito dell'Accordo di Programma per la Chimica sono stati considerati 1185 sondaggi. Di questi, ne sono risultati fuori limite 407, pari al 34% circa del totale esaminato. La contaminazione è molto diffusa e appare molto complessa a causa dell'elevato numero di famiglie di contaminanti rilevate e alla loro presenza simultanea all'interno dei singoli sondaggi; tra quelle a maggiore diffusione spiccano i metalli e gli IPA presenti con valori superiori ai limiti tabellari rispettivamente in 183 e 146 sondaggi su 268 stazioni.

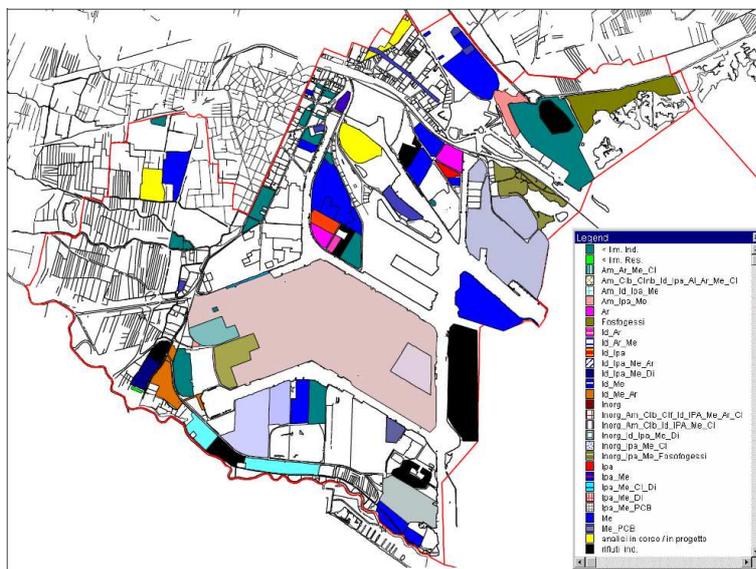
Gli IPA e i metalli costituiscono i principali inquinanti in tutti gli strati fino a 5 metri dal piano campagna; in particolare i metalli continuano a essere la famiglia più presente fino a 8 metri. Le due classi d'inquinanti dimostrano di avere un'elevata diffusione sia in senso orizzontale sia in senso verticale. Nell'intervallo compreso fra 0 e 5 metri si ha una netta prevalenza di IPA e metalli associata a una presenza, in minor quantità, di ammine e clorurati; fa eccezione il primo metro con una presenza considerevole di idrocarburi. Dai 5 metri diminuisce drasticamente la contaminazione da metalli e IPA e i valori delle concentrazioni degli inquinanti diventano simili tra loro. Fra le sostanze a maggiore diffusione sono stati segnalati il pirene presente in 138 sondaggi (51% delle stazioni d'indagine fuori limite) con valori superiori al D.M. 471/99 (ora abrogato dal D.Lgs. 152/2006), l'arsenico (36% dei sondaggi fuori limite tabellare), lo zinco (35%), il cadmio e il mercurio; fra i metalli lo zinco costituisce l'elemento maggiormente presente nella contaminazione complessiva del sottosuolo, mentre il mercurio presenta i valori più elevati di superamento del limite (fino a 613 volte). La contaminazione eterogenea della Penisola della Chimica, caratterizzata dalla presenza di ben 44 situazioni diverse, è riconducibile:

- per il 33% del volume ed il 50% delle superfici, a contaminazioni non associate di ammine, IPA e metalli;
- per il 54% del volume ed il 67% delle superfici, a contaminazioni non associate di ammine, IPA e metalli, ed alla contaminazione associata di IPA e metalli;
- per il 68% del volume ed il 77% delle superfici, a contaminazioni associate e non di ammine, IPA e metalli.

Nell'ambito dell'Area dei Petroli le stazioni d'indagine al di sopra dei limiti previsti dal DM 417/99 sono 62, cioè il 30% dei 205 sondaggi effettuati all'interno dell'area. L'estensione convenzionale della contaminazione risultante è pari al 32% dell'intera superficie della macroarea considerata. Anche in questa macroarea la contaminazione è caratterizzata in modo predominante dalla presenza dei metalli. Le altre tipologie di contaminazione dell'area, prese singolarmente, non superano il 7% dell'estensione contaminata totale. Fra le sostanze a maggiore diffusione ci sono, l'arsenico, lo zinco e il mercurio. I metalli, in forma non associata con altre famiglie, costituiscono il 75% dell'intero volume contaminato calcolato per l'area (Regione Veneto, 2004).

A titolo esemplificativo, in Figura 3.3 sono evidenziate con diverse colorazioni le tipologie di inquinamento che caratterizzano le varie Aree del SIN di Porto Marghera.

Figura 3.3 – Quadro generale della contaminazione del suolo del SIN di Porto Marghera.



Le varie tipologie di inquinamento sono indicate con colorazione diversa (da “Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera”).

3.4 ANALISI DEL RISCHIO E I RISCHI DELL’INQUINAMENTO

L’inquinamento dei canali industriali e delle aree lagunari prossime a Porto Marghera è responsabile della riduzione della biodiversità delle zone impattate, di danni genetici e fisiologici degli organismi e di alterazione della struttura delle comunità biologiche, danneggiando irrimediabilmente l’ecosistema lagunare. Noto è il rischio per la salute umana, derivante da inalazione di sostanze inquinanti, da contatto diretto con sostanze tossiche e da ingestione di organismi contaminati. Il rischio dovuto al meccanismo d’inalazione è una diretta conseguenza dell’interazione con sostanze chimiche presenti in aria e trasportate dagli agenti atmosferici.

Il modello DPSIR prima citato è integrato da un modello concettuale preliminare di analisi del rischio finalizzata alla bonifica dell’area di Porto Marghera molto importante per stabilire obiettivi di qualità e definire strategie di controllo in vari settori della politica ambientale. Lo schema analitico fondamentale dell’analisi di rischio applicata ai siti contaminati consiste nell’identificazione delle sorgenti di contaminanti, dei recettori umani e ambientali sensibili e dei percorsi attraverso cui tali recettori possono essere esposti ai contaminanti.

La contaminazione presente nel suolo può migrare in atmosfera attraverso l’emissione di sostanze volatili dal suolo sotto-superficiale all’interno degli edifici passando per le fessurazioni delle fondamenta; in tal caso gli addetti alle attività commerciali e industriali possono assumere la contaminazione mediante inalazione. Essi rischiano inoltre di entrare in contatto con la contaminazione presente nel suolo per ingestione e contatto dermico con il suolo stesso; oltre ai bersagli umani sono identificabili anche bersagli ambientali quali la micro e la macrofauna del suolo, la flora e i vertebrati terrestri.

La contaminazione presente negli acquiferi può anch’essa migrare in atmosfera attraverso l’emissione di sostanze volatili come avviene per il suolo causando simili conseguenze. Per tutti gli acquiferi esiste la possibilità che la contaminazione raggiunga la laguna per trasporto laterale. Per valutare la quantità d’inquinanti che dalle falde passano in laguna è necessario conoscere le loro concentrazioni già presenti nelle acque lagunari (es. metalli), le quantità dei contaminanti nelle falde e le portate delle falde stesse. Infine, la contaminazione presente nei sedimenti dei canali industriali e in quelli lagunari, può costituire una sorgente secondaria di contaminazione per le acque lagunari soprattutto in seguito a fenomeni di erosione delle sponde e risospensione delle particelle inquisite.

Le possibili vie di migrazione per le emissioni gassose sono l’aria e la pioggia. La contaminazione presente in aria e trasportata dal vento può raggiungere molteplici zone anche non adiacenti all’area

industriale. Inoltre gli eventi piovosi determinano il trasporto della contaminazione direttamente nel suolo, in laguna e verso l'uomo per contatto diretto con la pioggia contaminata (Regione Veneto, 2004).

3.5 PORTO MARGHERA: NORMATIVA VIGENTE

La L. 206 del 1995 stabilisce che i Ministeri dell'Ambiente e dei Lavori Pubblici, devono provvedere al costante adeguamento dei valori limite tabellari, stabiliti nel D.P.R. 962 del 1973, e relativi alla qualità delle acque degli effluenti degli impianti di depurazione che scaricano in laguna di Venezia. Con l'emanazione del Decreto del 23 Aprile 1998 sono stati fissati i nuovi obiettivi di qualità da perseguire nella laguna di Venezia e nei corpi idrici del relativo bacino scolante. Tale Decreto è stato poi ampliato e integrato da altri: il Decreto del 16 Dicembre 1998, che definisce per alcune sostanze il divieto immediato di diffusione in laguna; il Decreto del 9 Febbraio 1999, che fissa i Carichi Massimi Ammissibili d'inquinanti riversabili in laguna; il Decreto del 26 Maggio 1999, che indica i criteri da tener conto nello sviluppo di progetti di adeguamento degli scarichi, i valori di emissione in acqua delle sostanze vietate, la pericolosità delle sostanze impiegate, l'applicabilità dell'analisi costi / benefici alle scelte attuate; il Decreto del 30 Luglio 1999, che fissa i valori limite per gli scarichi industriali e urbani che recapitano in laguna e nei corpi idrici del bacino scolante.

Una sentenza della Corte Costituzionale, in seguito a ricorso presentato dalla Regione del Veneto, ha portato sostanziali modifiche a quanto disposto nel D.M. del 23 Aprile 1998, a proposito del soggetto che ha il compito di individuare le migliori tecnologie disponibili per gli impianti di depurazione. La Corte Costituzionale ha stabilito che non spetta allo Stato "definire le migliori tecnologie disponibili da applicare agli impianti esistenti e approvare i progetti di adeguamento alle migliori tecnologie disponibili da esso individuate", ma alla Regione Veneto.

Il 21 ottobre del 1998 Stato, Regione Veneto, Provincia e Comune di Venezia, Autorità Portuale, parti sociali e aziende hanno siglato un Accordo di Programma per la Chimica a Porto Marghera, approvato poi con D.P.C.M. il 12 febbraio 1999. Il primo obiettivo è di avviare azioni per il risanamento di terra, acqua e aria, disinquinamento, bonifica o messa in sicurezza dei siti, riduzione degli scarichi in laguna, delle emissioni in atmosfera e per la salvaguardia futura dell'ambiente, garantendo la maggiore sicurezza dei cicli produttivi, la migliore prevenzione dei rischi d'incidenti legati alle lavorazioni e al trasporto di merci pericolose. Il secondo è quello dell'evoluzione verso un modello differente di sviluppo economico.

Il 15 dicembre 2000 i firmatari dell'accordo hanno ritenuto necessario integrare il testo siglato nell'ottobre del 1998: l'Atto Integrativo all'accordo è stato approvato con D.P.C.M. nel novembre 2001 e contiene la definizione dei criteri per l'armonizzazione delle procedure d'approvazione dei progetti d'investimento, presentati dalle aziende firmatarie, con le direttive concernenti gli interventi di messa in sicurezza e bonifica dei suoli, dettate dalle leggi 22/97, 426/98 e 471/99, e l'individuazione del Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera come strumento per il governo delle attività di bonifica (Regione Veneto, 2004).

4 LA FITODEPURAZIONE

4.1 INTRODUZIONE

La presenza di metalli pesanti nel suolo rientra nelle causalità naturali e non di rado si possono riscontrare suoli particolarmente ricchi di arsenico, selenio e altri metalli che provengono da matrici rocciose sottoposte al processo di *weathering*. Nell'ultimo secolo la presenza di metalli pesanti nel suolo ha assunto delle dimensioni preoccupanti sul costante incremento delle fonti industriali d'emissione. Le conseguenze della contaminazione dei suoli da metalli pesanti sono diverse; si riscontrano danni a interi ecosistemi, riduzioni delle produzioni agricole, interferenza nella catena alimentare, peggioramento della qualità delle risorse idriche, danni economici e soprattutto problemi per la salute degli animali e quella umana (Raicevic et al., 2005).

Per la bonifica dei siti inquinati e la gestione delle scorie contaminate sono disponibili diversi trattamenti di tipo termico, fisico/chimico, biologico eventualmente combinati tra loro. In generale, l'approccio operativo più normalmente adottato prevede la rimozione del suolo o dei materiali contaminati, il successivo trattamento e quindi lo smaltimento in discariche controllate. Si viene a operare un trasferimento di massa degli inquinanti dal sito contaminato verso un secondo sito e questo apre rilevanti problemi per l'ubicazione di questi impianti sul territorio. L'applicazione di queste tecniche è molto costosa e per quanto riguarda i metalli pesanti, anche relativamente efficiente. Un nuovo approccio per la rimozione di metalli pesanti da suoli inquinati è la fitodepurazione. L'idea di utilizzare piante superiori per la bonifica di suoli inquinati non è nuova (tabella 4.1), tuttavia negli ultimi anni una serie di scoperte scientifiche particolarmente importanti e soprattutto un approccio multidisciplinare hanno permesso di sviluppare i potenziali aspetti applicativi di questa tecnica (Baker et al., 2000). Peraltro l'interesse per i metodi di bonifica a basso costo e ridotto impatto ambientale risiede nella possibilità d'intervento senza rilevanti investimenti economici, senza la necessità di realizzare impianti, installazioni né sul sito né in aree adiacenti e, infine, senza l'esecuzione di scavi e la conseguente necessità di smaltire in discarica grandi volumi di scorie. Questo in conformità con quanto è suggerito dal D.M. 471/99 art. 5 comma 4: "Gli interventi di bonifica e ripristino ambientale di un sito inquinato devono preferire il ricorso a tecniche che favoriscano la riduzione della movimentazione, il trattamento nel sito e il riutilizzo del suolo, del sottosuolo e dei materiali di riporto sottoposti a bonifica".

Tabella 4.1 - Specie vegetali correntemente utilizzate per la fitodepurazione di metalli pesanti

Metallo	Matrice	Processo	Specie vegetale
Arsenico	Suolo	Fitoestrazione	<i>Pteris vittata</i> L.
		Fitostabilizzazione	<i>Piricum sativum</i> L.
Boro	Suolo	Fitoestrazione	<i>Gypophila sphaerocephala</i> Fenzel
Cadmio	Suolo	Fitoestrazione	<i>Oryza saliva</i> L.
		Fitostabilizzazione	<i>Vetiveria zizanioides</i> L.
Cromo	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Lemna minor</i> L.
	Suolo	Fitoestrazione	<i>Brassica juncea</i> L.
Cobalto	Suolo	Fitostabilizzazione	<i>Brassica juncea</i> L.
		Rizofiltrazione	<i>Brassica juncea</i> L.
Rame	Suolo	Fitoestrazione	<i>Berkheya coddii</i> Roessler
Piombo	Suolo	Fitoestrazione	<i>Elskoltzia splendens</i> Nakai ex Maekawa
		Fitostabilizzazione	<i>Festuca rubra</i> L.
	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Lemna minor</i> L.
	Suolo	Fitoestrazione	<i>Chenopodium album</i> L.
Manganese	Suolo	Fitostabilizzazione	<i>Vetiveria zizanioides</i> L.
		Rizofiltrazione	<i>Hemidesmus indicus</i> L.
Mercurio	Suolo	Fitoestrazione	<i>Phytolacca americana</i> L.
	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Marrubium vulvare</i> L.
Nickel	Suolo	Fitoestrazione	<i>Pistia stratiotes</i> L.
		Fitostabilizzazione	<i>Alyssum lesbiacum</i> (Candargy) Rech. f.
	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Agropyron elongatum</i> (Host.) P. Beauv.
Selenio	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Lemna minor</i> L.
	Suolo	Fitoestrazione	<i>Brassica rapa</i> L.
	Suolo	Fitovolattizzazione	<i>Brassica</i> spp. (Wild type)
Uranio	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Lemna minor</i> L.
	Suolo	Fitoestrazione	<i>Lolium perenne</i> L.
Zinco	Suolo	Rizofiltrazione	<i>Chenopodium amaranticolor</i> H.J.Coste & Reyn
		Fitoestrazione	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.
	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.
	Acqua	Rizofiltrazione	<i>Brassica juncea</i> L.

(da Jabeen et al., 2009, modificata)

4.2 CATEGORIE DI FITODEPURAZIONE

La fitodepurazione per la decontaminazione ambientale di elementi tossici quali metalli pesanti, radionuclidi, composti di natura xenobiotica (solventi clorurati, pesticidi, insetticidi, esplosivi, detersivi ecc.) e nutrienti inorganici si avvale dell'uso delle proprietà delle piante di assorbire, accumulare e degradare e/o trasformare composti la presenza dei quali nell'ambiente è causa di processi di inquinamento e alterazione degli ecosistemi. Le differenti strategie messe in atto dalle piante per la decontaminazione suggeriscono di suddividere in categorie (figura 4.2) la tecnologia di fitodepurazione in funzione dei processi fisiometabolici messi in atto dalla pianta stessa (Lai e Chen, 2004.)

4.2.1 FITOESTRAZIONE

La *fitoestrazione* riguarda l'assorbimento di composti presenti nella fase acquosa del terreno da parte delle radici della pianta e la loro traslocazione nella parte aerea della pianta stessa. Questa tecnica è applicabile solo in quei luoghi che contengono moderati livelli d'inquinamento di metallo poiché la crescita di pianta potrebbe essere inibita da alte concentrazioni d'inquinante (Padmavathamma e Li, 2007). Le piante adatte per la fitoestrazione dovrebbero possedere una buona tolleranza ai metalli, elevata capacità di accumulo dei metalli, un esteso apparato radicale in grado di esplorare grandi volumi di suolo e buone capacità di adattamento a condizioni "difficili" del suolo. Il successo della fitoestrazione dipende dalla velocità di assorbimento, traslocazione e accumulo dell'inquinante nella biomassa aerea della pianta che sarà periodicamente rimossa. E' possibile rendere la fitoestrazione più efficiente aggiungendo al suolo agenti chelanti come l'EDTA (acido etilendiamminotetracetico) e il DTPA, (acido dietilen-triamino-pentacetico) in grado di rendere biodisponibili i metalli pesanti poco solubili nel suolo con conseguente aumento della loro assimilazione da parte delle piante (Prasad, 2003). Esistono, però alcuni aspetti negativi connessi all'impiego dei chelanti, tra questi il rischio che la mobilitazione dei metalli pesanti sia talmente elevata da essere tossica per le piante (Wenzel et al., 2003). Tuttavia, la loro sostituzione con EDDS (acido etilendiamminodisuccinico), NTA (acido nitrilotriacetico) e acido citrico, più biodegradabili dei chelanti tradizionali, dovrebbe mantenere una buona efficienza di estrazione minimizzando gli aspetti negativi. Promettenti risultati con queste sostanze sono stati recentemente pubblicati da Meers et al. (2005) e da Luo et al. (2005).

In alcune sperimentazioni sono stati utilizzati con successo inoculazioni nel suolo di funghi micorrizici o ectomicorrizici che hanno la proprietà di amplificare l'esplorazione del suolo da parte del complesso ife-radici e l'abilità di assorbire e/o immobilizzare metalli pesanti. Le piante iperaccumulatrici (Baker et al., 1994; Brown et al., 1994; Kumar et al., 1995) sono in grado di vegetare in suoli dotati di elevatissime concentrazioni di metalli pesanti, sino a contenere nei propri tessuti più di 100 mg kg⁻¹ in peso secco di Cd, 1000 mg kg⁻¹ di Co, Cu, Pb o Ni, o più di 10000 mg kg⁻¹ in peso secco di Mn o Zn (Dahmani-Muller et al., 2000). Purtroppo quasi tutte queste piante hanno lo svantaggio della loro ridotta biomassa che non permette accumuli massicci di metalli pesanti, pertanto nelle applicazioni correnti si utilizzano specie vegetali in grado di produrre elevate quantità di biomassa che devono essere assistite mediante opportune pratiche in grado di massimizzare la quota di metalli asportata quali il trattamento del suolo con composti chelanti (Meers et al., 2005). La tecnica di fitoestrazione è utilizzata anche in associazione ad altre tecniche di bonifica, come ad esempio, il *soil washing* (Kos e Lestan, 2004), o al trattamento elettrocinetico (Lim et al., 2004), e in particolare in tutti i casi in cui i suoli, inquinati da più contaminanti, richiedano l'adozione di più tecniche specifiche per la bonifica.

Concludendo, la fitoestrazione riscuote grande interesse anche per alcuni positivi effetti collaterali della sua applicazione. Infatti, oltre alla rimozione selettiva dei metalli contaminanti alla fitoestrazione si attribuisce anche l'aumento della dotazione di carbonio organico nel suolo e di conseguenza la stimolazione dell'attività microbica, la protezione della struttura del suolo tramite l'attività delle radici delle piante che limitano l'erosione, il contenimento dello scorrimento superficiale delle acque e della lisciviazione degli elementi nutritivi e in generale la conservazione stabilizzazione delle proprietà del suolo.

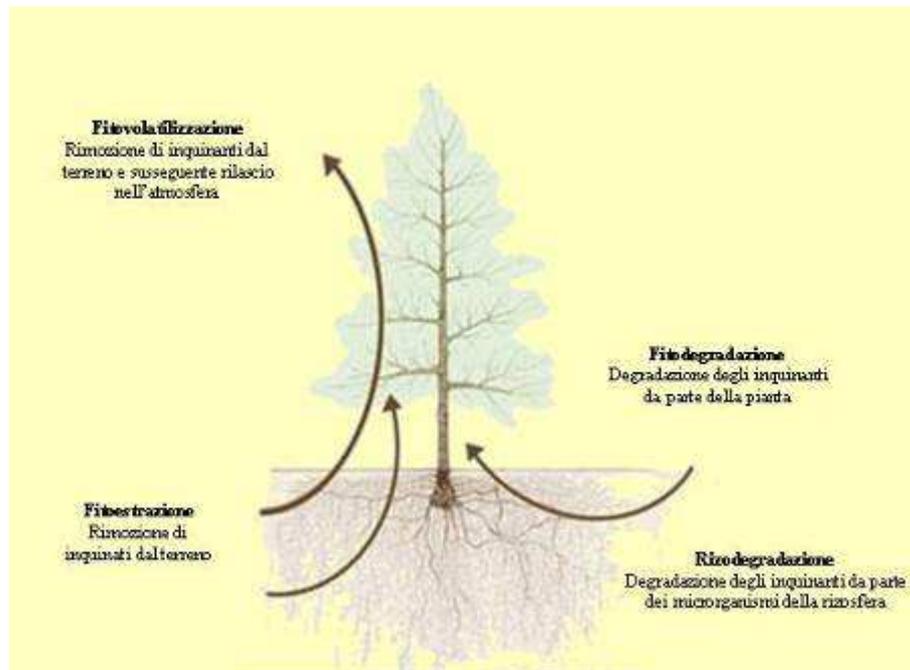
4.2.2 FITOSTABILIZZAZIONE

La *fitostabilizzazione* si basa sulla capacità della pianta di stabilizzare la matrice contaminata (suolo e fanghi) riducendo la mobilità degli inquinanti che altrimenti si disperderebbero per lisciviazione ed erosione. L'immobilizzazione del contaminante viene ottenuta grazie alla proprietà delle piante di rilasciare essudati radicali in grado di far precipitare i metalli pesanti abbassandone la biodisponibilità nel suolo o modificandone la tossicità (Cunningham, 1995; Berti e Cunningham, 2000; Eapen e Dsouza, 2005). E' il

4.2.6 RIZODEGRADAZIONE

La *rizodegradazione* utilizza i microrganismi della rizosfera per la degradazione degli inquinanti organici. Questi organismi crescono e si moltiplicano grazie agli essudati radicali emessi dalle radici delle piante. La capacità di degradazione dei microrganismi è aumentata dal rilascio di ossigeno da parte delle piante nel substrato e dipende dallo stato vegetazionale e dai numerosi fattori del suolo che condizionano la attività biotiche.

Figura 4.2 - Principali categorie di fitodepurazione



4.3 CONSIDERAZIONI SULLA FITODEPURAZIONE

Le conoscenze raggiunte negli ultimi anni sono state utili per un'efficace ed estensiva applicazione del fitorisanamento nella bonifica di suoli inquinati ed hanno aperto grandi prospettive di sviluppo di questa tecnologia. Ciononostante, esistono ancora significative limitazioni (Glick, 2003). Per questo motivo alla ricerca viene richiesto di risolvere alcuni problemi ben identificati. In particolare, devono essere chiariti molteplici aspetti dal rilevante significato applicativo, sia su aspetti di carattere generale che di dettaglio. E' necessario poter prevedere in modo attendibile quale sarà il rendimento del processo, in altre parole di prevedere quale sarà il tempo necessario per raggiungere i risultati attesi dall'intervento di bonifica del suolo; è necessario migliorare le efficienze del processo di fitoestrazione e di capire quali siano i determinanti sui quali poter agire. In definitiva, l'applicazione estensiva delle tecniche di bonifica tramite fitodepurazione richiede ulteriori indagini sperimentali per chiarire aspetti per i quali sono necessari approfondimenti che qui in sintesi elenchiamo:

Identificazione di specie iperaccumulatrici per aumentare la disponibilità di materiale genetico da impiegare in programmi di selezione e miglioramento allo scopo di ottenere specie vegetali utilizzabili efficacemente su larga scala. La tabella 4.2 riporta alcune specie iperaccumulatrici di metalli pesanti attualmente disponibili.

Caratterizzazione morfofisiologica delle specie iperaccumulatrici al fine di verificare le loro attitudini alla tolleranza ai metalli pesanti e il loro tasso di accumulo potenziale durante l'intero ciclo vegetativo della pianta.

Produzione di piante ingegnerizzate in possesso dei requisiti della pianta ideale con proprietà iperaccumulatrici e altamente produttive in biomassa. La tabella 4.6 riporta alcune recenti manipolazioni genetiche che hanno permesso di migliorare significativamente le tecnologie di fitodepurazione.

Acquisizione di ulteriori conoscenze sulle relazioni tra la mobilità e biodisponibilità dei metalli pesanti e le sostanze completamente umificate presenti nel suolo (Halim et al., 2003). Il contenuto in sostanza organica del suolo ha una notevole importanza, soprattutto in relazione alla mobilità degli elementi nel profilo del suolo per la attitudine di molti elementi a formare dei complessi piuttosto stabili. Da questo punto di vista, un miglioramento delle conoscenze potrebbe fornire un contributo rilevante all'efficienza e all'applicabilità del processo di fitoestrazione. Uno dei parametri della qualità del suolo più importanti è il contenuto in sostanza organica.

Approfondimento degli studi sul ruolo dei microrganismi e loro possibile mediazione nei processi di fitodepurazione. E' opinione condivisa che un ruolo molto importante possa essere svolto dalla componente microbica del suolo, nelle sue relazioni con la pianta. Anche il significato di questa interazione nell'ottica della fitoestrazione deve essere ancora compresa in dettaglio.

Definizione di adeguati interventi per modificare la mobilità nel suolo e la biodisponibilità dei contaminanti in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche dei suoli; a questo proposito in relazione ai problemi relativi all'utilizzo dei chelanti sarebbe anche opportuno studiare l'attitudine naturale di certe specie vegetali di acidificare la rizosfera per ottenere la mobilitazione di nutrienti, oppure di estrarre delle fitochelatine (McGrath e Zhao, 2003).

Associare per la fitoestrazione la specie vegetale adatta al sito di intervento è un aspetto importante che deve essere approfondito. Oltre alla contaminazione del suolo del sito di intervento, debbono essere considerati molti altri aspetti di grande rilievo, quali: le condizioni macro e microclimatiche, le caratteristiche del substrato, e tutti gli altri fattori in grado di influire sullo sviluppo vegetativo della coltura (Licht e Isebrand, 2005). Da questo punto di vista si devono prevedere sperimentazioni realizzate in situ nelle quali esplorare oltre a questi aspetti, quelli legati più direttamente alla conduzione agronomica delle colture e potenzialmente in grado di influire positivamente sull'efficienza del processo di trasferimento di massa dei metalli pesanti dal substrato inquinato alla biomassa vegetale. Considerando che la fitoestrazione è una tecnica di bonifica da applicare nella prospettiva del medio-lungo periodo, risulta importante stabilire una opportuna rotazione di colture in grado di garantire la continuità dell'efficienza di fitoestrazione. questi aspetti non sono stati ancora esplorati e non esistono informazioni esaurienti in letteratura. E' pertanto fondamentale la messa a punto di sistemi colturali nei quali le pratiche agronomiche vengano gestite nella duplice ottica di massimizzare l'efficienza di estrazione e la produzione di biomassa. In particolare, si ravvisa la necessità di definire piani di rotazione vegetazionali ed associazioni di specie idonee per la copertura vegetale durante tutto il periodo annuale. Si rende in definitiva necessario verificare quale sia la relazione tra le diverse pratiche agronomiche e l'efficienza di fitoestrazione dei metalli pesanti in relazione soprattutto agli aspetti di tipo organizzativo e decisionale valutando oltre all'efficacia, costi e tempi di intervento.

Trasferimento delle conoscenze dalla scala di modello/laboratorio alla scala pilota e all'applicazione estensiva.

Tabella 4.2 - Principali piante iperaccumulatrici

Metallo	Specie vegetale
Cadmio	<i>Silene vulgaris</i> <i>Thlaspi caerulescens</i>
Cobalto	<i>Haumaniastrum robertii</i>
Rame	<i>Aeolanthus biformifolius</i> <i>Agrostis tenuis</i> cv. <i>Parys</i> <i>Mimulus guttatus</i>
Manganese	<i>Alyxia rubricaulis</i> <i>Cochlospermum placonii</i> Hook
Nichel	<i>Alyssum bertolonii</i> Desv. <i>Alyssum pintodasilvae</i> Dudley <i>Dyllantus serpentinus</i> <i>Phyllanthus serpentinus</i> <i>Sebertia acuminata</i> <i>Stackhousia tryonii</i> <i>Streptanthus polyganoides</i>
Piombo	<i>Agrostis capillaries</i> <i>Arenaria ribella</i> <i>Brassica juncea</i> <i>Festuca rubra</i> cv. <i>Merlin</i> <i>Haumaniastrum robertii</i> <i>Thlaspi rotundifolium</i>
Selenio	<i>Astralagus racemous</i>
Zinco	<i>Thlaspi caerulescens</i> <i>Thlaspi calamitare</i> <i>Viola</i> sp.

4.4 ASPETTI POSITIVI E NEGATIVI DELLA FITODEPURAZIONE

1.1.1 POSITIVITÀ

La fitodepurazione può essere effettuata su ampie superfici con costi irrisori rispetto alle convenzionali tecniche di disinquinamento; si stima che il costo per la depurazione di un terreno contaminato sia dell'80-90% inferiore rispetto a quello sostenuto con trattamenti tradizionali (Tabella 4.3). Questo rappresenta il principale punto di forza della fitodepurazione rispetto ad altre tecniche tradizionali che la renderà, in prospettiva, oggetto di sostanziosi investimenti. La modificazione del paesaggio è assai contenuta con conseguente salvaguardia della naturalità che permette di destinare l'area stessa ad attività ricreative. L'applicazione delle tecnologie di fitodepurazione con l'impiego di piante iperaccumulatrici può tradursi in un recupero economico di metalli pesanti che possono essere utilmente riciclati. Con le tecniche di fitodepurazione alcuni inconvenienti risultanti dalle tecniche convenzionali di disinquinamento potrebbero essere sensibilmente limitati. Inoltre, le costose operazioni di scavo e stoccaggio di suolo contaminato potrebbero essere limitate e così gli odori provenienti da acque di scarico potrebbero essere sensibilmente ridotti. Le tecniche di fitodepurazione sono assai versatili e sono applicabili in numerosi casi di inquinamento.

Tabella 4.3 - Confronto tra i costi dei trattamenti per il disinquinamento

Tipo trattamento	Costo (€ ton ⁻¹)
Trattamenti chimici	70 - 350
Lavaggio del suolo	55 - 140
Vetrificazione	55 - 280
Trattamenti termici	110 - 2100
Elettrocinetica	15 - 150
Incenerimento	140 - 1100
Fitoestrazione	3 - 30

1.1.2 CRITICITÀ

Gli svantaggi della fitodepurazione riguardano il tempo relativamente lungo per il disinquinamento che può durare due o più stagioni od anche molti anni se il suolo è molto contaminato e questo in relazione anche con i volumi esplorati dalle radici delle piante e dalla loro profondità. Fattori come il clima, il regime idrogeologico, la tessitura del suolo, la salinità e la concentrazione dei contaminanti possono limitare sensibilmente l'attività delle piante con conseguente diminuzione della capacità disinquinante. Le piante costituiscono una barriera imperfetta ai fini del controllo dei processi di lisciviazione; questo, per contaminanti particolarmente solubili, ha come conseguenza la loro dispersione negli strati profondi del suolo e nelle acque sotterranee. I contaminanti possono essere rimessi in ciclo se le piante entrano nella catena alimentare attraverso la loro utilizzazione da parte di animali ed insetti. Si possono prevedere costi aggiuntivi come, ad esempio, la somministrazione di emendanti del suolo per facilitare l'assorbimento dei contaminanti da parte dell'apparato radicale. La tabella 4.4 elenca in particolare i vantaggi e gli svantaggi di alcuni sistemi vegetali utilizzati per la fitodepurazione. La tabella 4.5 riassume brevemente gli aspetti positivi e negativi della fitodepurazione.

Tabella 4.4 - Tecnologie per la fitodepurazione: vantaggi e svantaggi

Metodologia di fitodepurazione	Vantaggi	Svantaggi
Fitoestrazione utilizzando piante arboree	Produzione di elevata quantità di biomassa	I metalli pesanti traslocati dalle radici alle foglie vengono portati in superficie con conseguente aumento della loro biodisponibilità. La biomassa deve essere decontaminata o incenerita Bassa velocità di accrescimento con conseguente riduzione della biomassa prodotta.
Fitoestrazione utilizzando piante erbacee	Elevato livello di accumulo di contaminati	Anche in questo caso i metalli pesanti traslocati dalle radici alle foglie vengono portati e liberati in superficie. La biomassa deve essere decontaminata o incenerita Qualora le piante siano utilizzate per
Fitoestrazione utilizzando piante coltivate	Produzione di elevata quantità di biomassa dovuta ad una alta velocità di crescita	alimentazione i contaminanti potranno essere liberati attraverso la catena alimentare. La biomassa deve essere decontaminata o incenerita Rimane irrisolta la
Fitostabilizzazione	Non è richiesto alcun trattamento per il disinquinamento della biomassa prodotta	questione del recupero dei contaminanti che rimangono fissati nel suolo per un periodo indefinito di tempo E' applicabile soltanto per la decontaminazione delle
Rizofiltrazione	I metalli vengono facilmente assorbiti	acque. I metalli vengono concentrati nella parte aerea della pianta La biomassa deve essere decontaminata o incenerita

Tabella 4.5 - Aspetti della fitodepurazione

Aspetti positivi	Aspetti negativi
<ul style="list-style-type: none"> - Applicabile a grande varietà di contaminanti organici ed inorganici - Riduce volume di rifiuti da smaltire in discarica - Non richiede strumenti dispendiosi o personale altamente specializzato - Applicabile <i>in situ</i> - Tecnologia molto meno costosa rispetto alle comuni tecniche di bonifica - Facile da implementare e mantenere - Socialmente accettata, rispettosa dell'ambiente, piacevole esteticamente 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitata da profondità delle radici e dalla biodisponibilità/mobilità dei contaminanti - Richiede lunghi periodi per raggiungere il risultato finale (anche decenni) - Applicabile ai soli siti con bassa concentrazione di contaminanti - La biomassa prodotta deve essere trattata come rifiuto speciale - Dipendente dalla situazione climatica - Specie non endemiche potrebbe interferire con la biodiversità del luogo - I contaminanti potrebbero trasferirsi sulla catena alimentare

(da Bradl, 2005, modificata)

4.5 PIANTE TRANSGENICHE PER LA FITODEPURAZIONE

Le ricerche sulle piante di transgeniche assieme a quelle sulle proprietà decontaminanti dei microrganismi del suolo e le sperimentazioni in campo per la valutazione dell'efficienza di rimozione degli inquinanti saranno i fattori vincenti per rendere più applicabili e sicure le tecnologie di fitodepurazione. Le piante transgeniche finalizzate alla fitodepurazione sono di grande attualità soprattutto per alcune importanti e interessanti realizzazioni recenti. Il mercurio è tra i metalli pesanti più temibile per la salute umana e la detossificazione dei suoli e delle acque contaminate da questo metallo è un obiettivo molto sentito.

I batteri possono modificare parecchi metalli pesanti in uno stato chimico meno tossico (Lovely, 1993). E' il caso di un batterio gram-negativo la cui resistenza al mercurio è codificata in un operone nel quale è presente il gene *merA* codificante per una riduttasi che converte il mercurio dallo stato ionico a quello gassoso con la seguente stechiometria:



Con tecniche d'ingegneria genetica il gene *merA* fu trasferito in *Arabidopsis thaliana* che acquisì la capacità di rilasciare il mercurio gassoso nell'atmosfera con un'efficienza 2-3 volte superiore alla pianta controllo (Rugh, 1996). Lo stesso esperimento fu realizzato in una specie più idonea alle fitodepurazione: il *Populus deltoides* che sovraesprime il gene *merA* con conseguente aumento di 2-4 volte del rilascio di mercurio gassoso nell'aria. E' stato osservato che questo pioppo transgenico cresciuto i suoli contenenti 40 ppm di Hg^{2+} , era in grado di accrescersi maggiormente rispetto ai pioppi normali per i quali la presenza di mercurio raggiungeva all'interno della pianta valori di tossicità da comprometterne la crescita (Che et al., 2003). All'*Arabidopsis thaliana* è stata trasferita la sequenza genica della selenocisteine metiltransferase (SMTA) isolata da *Astragalus bisulcatus*, una pianta iperaccumulatrice di selenio. L'*Arabidopsis thaliana* così ingegnerizzata, è stata in grado di accumulare selenio fino a 8 volte rispetto al controllo quando era cresciuta in un suolo contenente selenito (SeO_3^-) (Ellis et al., 2004).

Il trasferimento del gene della nicotinamide amino-transferase in riso ha permesso una sovrapproduzione di un composto in grado di sequestrare il ferro rendendolo disponibile per le piante con conseguente mitigazione della ferrocarenza (Takashi et al., 2001). Analogamente, il trasferimento del gene della ferritina in tabacco ha permesso di alleviare la ferrocarenza in questa pianta (Goto et al., 1999). La conoscenza delle basi fisiologiche dell'iperaccumulazione e l'identificazione dei geni che ne sono responsabili sono la premessa per l'utilizzo delle biotecnologie con le quali realizzare piante transgeniche. Queste dovranno essere dotate di grandi capacità di assorbimento e traslocazione dei metalli, di eccezionali tolleranze ai metalli stessi, di apparati radicali adatti ad esplorare importanti quantità di suolo e con opportuni

profili fenologici che consentano di mantenere la pianta in un lungo stato vegetativo, caratteristiche queste che permetteranno ai vegetali di realizzare una migliore fitodepurazione.

Tabella 4.6 - Esempi di piante transgeniche utilizzate per la fitodepurazione

Autore	Gene	Origine	Bersaglio	Effetto
Misra e Gedamu (1989)	MT2 gene	Uomo	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Tolleranza al cadmio
Evans et al. (1992)	PsMTA	<i>Pisum sativum</i> L.	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	Elevato accumulo di rame
Panetal. (1994)	MT-1 gene	Ratto	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Tolleranza al cadmio
Rughetal. (1998)	MerAPe9, merA18	<i>Shigella</i>	Liriodendro	Massima estrazione per mercurio
Samuelson et al. (1998)	FRE1, FRE2	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> L	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Elevata riduzione del ferro(III)
Zhuetal. (1999)	γ -glutamylcysteine Synthase	<i>Escherichia coli</i> L	<i>Brassica juncea</i> L.	Tolleranza al cadmio
Gota et al. (1999)	Ferretin	<i>Glycine max</i> I.	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Elevato accumulo di ferro
Goto et al. (1999)	Ferretin	<i>Glycine max</i> L.	<i>Oryza sativa</i> L.	Elevato accumulo di ferro nel seme
Pilon-Smits et al. (1999)	ARSI	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	<i>Brassica juncea</i> L.	Aumento del trasporto del selenio
VanderZaal et al. (1999)	ZAT	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	Elevato accumulo dello zinco
Ezaki et al. (2000)	Glutathione-S-transferase	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	Tolleranza ad alluminio, rame e sodio
Dhankher et al. (2002)	MerA	Gram-ve bacteria	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	Volatilizzazione del mercurio
Dhankher et al. (2003)	arsC	<i>Escherichia coli</i> (T. Escherich)	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Tolleranza al cadmio
Gisbert et al. (2003)	Phytochelatin synthase (TaPCS)	<i>Triticum aestivum</i> L.	<i>Nicotiana glauca</i> Graham	Elevato accumulo del piombo
Song et al. (2003)	YCF1	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> L.	<i>Arabidopsis thaliana</i> L.	Tolleranza a cadmio e piombo
Ellis et al. (2004)	SMTA	<i>Arabidopsis bisulatus</i> L.	<i>Brassica juncea</i> L.	Volatilizzazione del selenio
Van Huysen et al. (2004)	Cystathionine-gamma synthase (CGS)	<i>Arabidopsis bisulatus</i> L.	<i>Brassica juncea</i> L	Volatilizzazione del selenio

(da Jabeen et al., 2009, modificata)

4.6 CONSIDERAZIONI DI SINTESI

La fitodepurazione è una nuova tecnologia emergente per rimozione di metalli pesanti e sostanze tossiche dalle acque e dal suolo, è economica, non-intrusiva ed esteticamente accettabile. Ha comunque delle limitazioni dovute alle poche conoscenze dei meccanismi d'azione della resistenza ai metalli pesanti e alla scarsità delle sperimentazioni necessarie per un'adeguata validazione dell'applicabilità della fitodepurazione per le diverse caratteristiche dei suoli e i differenti tipi d'inquinamento. Il processo di fitodepurazione richiede tempi lunghi, 10 - 20 anni, per bonificare i suoli inquinati e durante questo periodo si deve prevedere l'applicazione di opportune pratiche agronomiche per mantenere uno stato di efficienza del processo di rimozione degli inquinanti. La ricerca di nuove specie vegetali iperaccumulatrici o escluditrici a elevata efficienza di rimozione degli inquinanti rappresenta uno dei principali obiettivi per il successo delle tecnologie di fitodepurazione. Pertanto, le indagini territoriali aventi come scopo il reperimento di nuove specie adatte alla fitodepurazione e l'applicazione dell'ingegneria genetica per la realizzazione di piante sempre più efficienti nella rimozione degli inquinanti sono tra i principali obiettivi per un ulteriore sviluppo e affermazione delle tecniche di fitodepurazione.

5 I METALLI PESANTI

5.1 PREMESSA

Nel corso degli ultimi decenni sono state fornite molte definizioni di *metallo pesante*, numerose delle quali discordanti tra di loro poiché riferite a parametri diversi: la densità, il peso o il numero atomico e proprietà chimiche. La questione fondamentale è che non è mai stata data una definizione dall'ente preposto, l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), l'autorità internazionale che fissa e aggiorna la nomenclatura e la terminologia degli elementi e composti chimici. In un rapporto tecnico del 2002 lo stesso ente afferma che l'utilizzo dell'espressione "metallo pesante" è usata in modo del tutto inconsistente, portando a una generale confusione riguardo al termine. Solitamente l'aggettivo *pesante* è associato al concetto di tossicità e di bioaccumulo nella catena alimentare. D'ora in avanti verrà adottata la definizione di Leita e Petruzzelli (2000). Sono definiti metalli pesanti tutti gli elementi con peso atomico maggiore di 20 e densità cinque volte superiore a quella dell'acqua allo stato cationico con diversi stati di ossidazione e ad elevata attitudine a formare complessi metallorganici. Questa definizione chiarisce che non necessariamente il termine "metallo pesante" è sinonimo di un qualsiasi inquinante o elemento tossico (Phippis, 1981). Infatti, alcuni di essi sono essenziali a basse concentrazioni per svolgere numerose attività metaboliche, ma ad alte concentrazioni sono tossici. Il limite tra essenzialità e tossicità varia molto da elemento a elemento e da specie a specie. Alcuni elementi come cadmio, mercurio e piombo, non sono essenziali negli organismi e non hanno alcun ruolo nei processi metabolici (Gabrielli e Galardi, 2004).

Tra i metalli pesanti gli elementi che più spesso causano fenomeni d'inquinamento sono l'arsenico, il cadmio, il cromo, il cobalto, il mercurio, il nichel, il piombo, il rame, il selenio e lo zinco. La loro presenza nel suolo può derivare dall'alterazione di rocce con componenti mineralogiche a elevato contenuto di metalli oppure, nella maggior parte dei casi, la loro presenza nell'ambiente è associata ad attività antropiche. Essi, con eccezione di ferro e alluminio, sono considerati "elementi in traccia" perché solitamente presenti nei suoli e nelle rocce della crosta terrestre in concentrazioni inferiori allo 0,1%. La loro concentrazione nel suolo è solitamente quantificata in parti per milione (ppm) o per miliardo (ppb). Le fonti della loro dispersione sono assai diverse. Ad esempio, il cadmio che si forma come sottoprodotto da processi di raffinazione dello zinco o del piombo viene rilasciato sotto forma di CdS e CdCO₃, può essere rinvenuto in zone adiacenti a miniere di piombo, di zinco e di ferro oppure altre fonti d'inquinamento di cadmio possono essere gli inceneritori, i fertilizzanti a base di fosforo e i detersivi dove esso è presente come impurità. Il rame è un elemento essenziale, ma in quantità troppo elevate può creare seri danni alla salute; generalmente le fonti d'inquinamento di questo elemento sono le tubazioni in rame per l'acqua potabile, gli additivi con principi attivi contenenti rame per il controllo dello sviluppo delle alghe e, soprattutto in passato, gli utensili da cucina. Il mercurio è una sostanza tossica con insolite proprietà fisiche e chimiche che può essere prodotto naturalmente attraverso le emissioni vulcaniche o ritrovato in piccole quantità in depositi minerali, ma più spesso si forma dal trattamento di miscele di ossidi, solfuri e cloruri (lavorazione del cloro nelle celle a mercurio). Il piombo si può trovare in minerali quali la galena (PbS), la cerussite (PbCO₃), l'anglesite (PbSO₄); sono particolarmente inquinati con piombo i suoli adiacenti alle miniere, dove sono estratti questi minerali, oppure nei pressi delle industrie di lavorazione.

Tabella 5.1 - Intervalli di concentrazione di alcuni metalli e metalloidi in rocce ignee e sedimentarie

Elemento	Rocce basaltiche	Pridotiti serpentinitiche e serpentini media	Rocce granitiche	Scisti e argille	Scisti neri	Rocce calcaree	Arenaria
Arsenico	0,2-10	1	0,2-13,8	Tracce	Tracce	0,1-8,1	0,6-9,7
Cadmio	0,006-0,6	0,12	0,003-0,18	0-11	0,3-8,4	Tracce	Tracce
Cromo	40-600	2980	2-90	30-590	26-1000	Tracce	Tracce
Rame	30-160	42	4-30	18-120	20-200	Tracce	Tracce
Mercurio	0,002-0,5	0,004	0,005-0,4	0,005-0,51	0,03-2,8	0,01-0,22	0,001-0,3
Nichel	45-410	2000	2-20	30-250	10-500	Tracce	Tracce
Piombo	2-18	14	6-30	16-50	7-150	Tracce	1-31
Zinco	48-240	58	5-140	18-180	34-1500	Tracce	2-41

dati in mg kg⁻¹

Un progressivo accumulo di metalli nel suolo può portare a un crescente rischio di assimilazione da parte della vegetazione con loro conseguente possibile ingresso nella catena alimentare. La tossicità dei metalli pesanti è dovuta anche alla loro liposolubilità: essi tendono infatti a concentrarsi e, essendo escreti molto lentamente, causano il fenomeno della “magnificazione biologica” ovvero la tendenza a concentrarsi passando da un livello trofico all’altro lungo la catena alimentare.

5.2 METALLI PESANTI NEL SUOLO

5.2.1 GENERALITÀ

La presenza di metalli pesanti nel suolo, spesso in quantità superiori ai limiti stabiliti dalle normative, costituisce una delle principali cause dell’inquinamento del terreno. I metalli sono presenti nella matrice suolo in diverse forme e questo nasconde la relazione tra il contenuto totale dei metalli, la loro disponibilità biologica e i loro effetti (Almas et al., 2004). Un metallo pesante nel suolo può trovarsi nella forma *insolubile* quando partecipa alla formazione di minerali per lo più insolubili, in forma *legata* quando è presente in forma eminentemente cationica nelle matrici organiche (sostanze umiche) e inorganiche (ossidi e argille) ed una terza forma *libera* nella fase acquosa del terreno. Quando il metallo è in forma legata non è biodisponibile mentre, nelle altre forme la sua biodisponibilità dipende almeno da due importanti fattori: la forza con cui è legato alle matrici, in altre parole l’affinità chimico-fisica per i suoi substrati organo-minerali, e la mobilità ionica nella fase acquosa. Questi due fattori sono a loro volta condizionati dagli eventi climatici, dalle pratiche agronomiche e dalla tipologia delle specie vegetali coltivate, dalle caratteristiche dell’apparato radicale e dalle varie risposte della pianta in relazione ai cicli stagionali. Altri importanti fattori sono la matrice litologica, la concentrazione di metalli endogeni, la distribuzione degli elementi figurati del suolo, i numerosi processi biotici e abiotici che avvengono nel suolo e le caratteristiche stesse del suolo: il pH, la lisciviazione, i contenuti in argilla e humus, la capacità di scambio cationico (C.S.C.), le fasi acquose e gassose, la temperatura, lo stato di ossidoriduzione, la mobilità delle forme chimiche degli elementi ed infine le proprietà tampone del suolo (Cataldo et al., 1978; Consalter et al., 1998).

5.2.2 LA BIODISPONIBILITÀ

La biodisponibilità dei metalli pesanti nel suolo dipende da un’innomerevoli proprietà del suolo che spesso sono variabili nel tempo e questo comporta una conseguente variabilità della biodisponibilità stessa. Pertanto la biodisponibilità non ha un valore immutabile. In linea generale si possono indicare alcune regole che aiutano a comprendere i meccanismi d’azione che controllano la biodisponibilità dei metalli. A bassi valori di pH le forme cationiche dei metalli sono più mobili e più disponibili e sono presenti nella fase acquosa prevalentemente come chelati o complessi con diversi gradi di solubilità. I gruppi funzionali coinvolti nella formazione dei complessi sono: OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, organici e nello specifico i gruppi chelanti più comuni sono quelli carbossilici, fenolici e amminici delle sostanze umiche. Da pH neutro ad alcalino lo ione si trova in forma prevalentemente idratata; è uno ione scambiabile che può essere adsorbito nella frazione organominerale del suolo oppure precipitato sulle superfici della fase solida come ossidi, carbonati, fosfati, solfuri (Consalter et al., 1998); il movimento dell’acqua permette una rapida traslocazione dell’elemento nel suolo rendendolo maggiormente biodisponibile; un suolo molto aerato predispone i metalli

pesanti all'ossidazione con perdita di solubilità e conseguente riduzione della biodisponibilità. Un altro aspetto molto importante da considerare è la presenza nel suolo di antagonismi e sinergie tra gli elementi. Queste sinergie possono avere effetti favorevoli se riducono la tossicità dei due metalli presi singolarmente, oppure dannosi se vi è un effetto cumulativo o sinergico dei due metalli (Sequi e Ciavatta, 1989); tra gli antagonismi si trovano le coppie formate da zinco/cadmio, zinco/rame, calcio/cadmio, calcio/piombo, molibdeno/rame (Kabata Pendias e Pendias, 1992). La valutazione della pericolosità dei metalli pesanti nei terreni dipende essenzialmente dalla loro biodisponibilità intesa come la somma delle frazioni libere ed estraibili. La quantità totale di metallo presente nel suolo rappresenta una pericolosità potenziale, ma non effettiva. Per determinare i possibili rischi ambientali è opportuno valutare il contenuto della frazione libera ed estraibile, infatti, sono da ritenere bioattive solo quelle quantità di metalli pesanti estraibili con sostanze che simulano l'azione delle radici, mentre quelle totali, che contengono la frazione insolubile e quindi non estraibile, non possono fornire una stima della loro pericolosità.

La valutazione della concentrazione della frazione estraibile ovvero quella che realmente può essere acquisita dalle radici non è facile, molte ricerche sono state fatte in merito, ma la soluzione del problema non è stata ancora raggiunta. La difficoltà risiede nell'individuare gli estraenti più idonei in grado di simulare la contemporaneità d'azioni messe in atto dalle radici: estrazione, cattura e assorbimento. Eventi che sono molto complessi da quantificare a causa delle innumerevoli variabili che caratterizzano i rapporti pianta-suolo (Consalter et al., 1998). Ciononostante, una valutazione della biodisponibilità è essenziale per stabilire se i suoli possono sostenere la coltivazione di specie vegetali da destinarsi all'alimentazione. Il trasferimento di metalli pesanti dal suolo alla pianta è pertanto un fattore discriminante per la destinazione di specie vegetali d'interesse agronomico. L'approccio basato su coefficienti di ripartizione pianta-suolo potrebbe fornire un semplice e utile metodo di stima della biodisponibilità. Il *Biological Accumulation Coefficient* (BAC) esprime il rapporto della concentrazione del metallo riferita alla concentrazione dello stesso metallo presente nel suolo (Roca e Vallejo, 1995; Dinelli e Lombini, 1996; Hope, 1995; Rodriguez et al., 2002; Tome et al., 2003).

$$BAC = \frac{C_{pianta}}{C_{suolo}} \quad [F 5.1]$$

dove:

BAC = valore del coefficiente,

C_{pianta} = concentrazione del metallo nella pianta o parte di essa

C_{suolo} = concentrazione del metallo nel suolo.

Secondo questi autori un requisito indispensabile per la validazione del fattore di trasferimento è che vi sia una significativa correlazione statistica tra i contenuti di metallo nel suolo e nella pianta (Bunzl et al., 2000): all'aumentare della concentrazione del metallo nel suolo dovrebbe aumentare proporzionalmente anche il contenuto del metallo nella pianta al fine di mantenere costante il valore del coefficiente. E' stato osservato che la quantità totale del metallo presente nel suolo raramente è correlata con il contenuto del metallo nella pianta (Chojnacka et al., 2005) e questo giustificato dal fatto che l'entrata del metallo nella pianta non può che essere proporzionale al metallo disponibile nel suolo. Il problema pertanto si sposta su come si possa stimare la biodisponibilità di un metallo e quali possano essere gli estraenti che in qualche modo posseggano capacità estraenti analoghe a quelle delle radici. In un recente lavoro (Chojnacka et al., 2005) sono stati utilizzati 12 estraenti diversi per valutare la biodisponibilità di alcuni metalli pesanti presenti a concentrazione variabile. Le quantità di metallo accumulato nelle piante di frumento sono state correlate con le quantità di metallo estratto con ogni estraente. La tabella 5.1 riporta i coefficienti di correlazione per ogni tipo di estraente da dove risulta che quelli che mostrano i più alti valori sono il citrato ammonico (media = 0,693) e il nitrato di sodio (media = 0,653). Il confronto tra i coefficienti di correlazione calcolati sui metalli totali presenti e quelli biodisponibili nei suoli estratti con ammonio citrato sono riportati in tabella 5.2 nella quale si riscontra la mancanza di correlazioni significative tra quantità di metalli totali presenti nel suolo e i rispettivi contenuti nella pianta rispetto a quelli altamente significativi estratti con citrato ammonico. I coefficienti angolari delle rette di correlazione forniscono direttamente le stime dei BAF (qui indicati come *Transfer factor*) per ogni metallo.

Tabella 5.2 – Coefficienti di correlazione tra estratti di suolo e pianta con diversi estraenti

Soil extract–plant correlation coefficients in different soil extraction systems					
Extraction solution	Soil extract–plant correlation coefficients				
	Pb	As	Cd	Hg	Cr
Deionized water	0.421	0.253	0.521	0.183	0.551
MgCl ₂ , 1 mol/l	0.775	0.686	0.711	0.435	0.611
NaNO ₃ , 0.1 mol/l	0.795	0.822	0.915	0.382	0.352
CH ₃ COOH, 2% w/v	0.584	0.495	0.499	0.385	0.421
HCOOH, 2% w/v	0.475	0.388	0.418	0.316	0.455
Na ₂ EDTA, 0.05 mol/l	0.325	0.425	0.486	0.427	0.473
EDTA, 0.1 mol/l	0.383	0.481	0.599	0.524	0.587
KNO ₃ , 0.5 mol/l	0.422	0.711	0.695	0.713	0.702
Ammonium citrate, 2% w/v	0.694	0.808	0.678	0.509	0.776
citric acid, 2% w/v	0.456	0.526	0.682	0.536	0.621
K ₂ P ₂ O ₇ , 0.1 mol/l	0.462	0.586	0.432	0.425	0.422
HCl+HNO ₃ , 0.1 mol/l	0.365	0.255	0.317	0.363	0.355

(da Chojnacka et al., 2005)

Tabella 5.3 – Coefficienti di correlazione tra metalli pesanti e piante.

Correlation coefficients and <i>p</i> -values in total soil–plant and citrate soluble soil–plant systems					
Element	Soil _{total} –Plant		Soil _{citrate} –Plant		Transfer factor
	Correlation coefficient	<i>p</i> -value	Correlation coefficient	<i>p</i> -value	
As	-0.874	0.546	<i>0.808</i>	0.000	16.54
Cd	-0.269	0.853	<i>0.678</i>	0.000	31.02
Cr	-0.3115	0.028	<i>0.776</i>	0.000	89.29
Cu	0.7021	0.000	<i>0.804</i>	0.000	118.6
Hg	-0.0740	0.609	<i>0.509</i>	0.000	4.507
Mn	-0.0569	0.695	<i>0.652</i>	0.000	43.79
Ni	0.157	0.276	<i>0.198</i>	0.169	55.36
Pb	0.245	0.093	<i>0.694</i>	0.000	32.99
Zn	0.2128	0.138	<i>0.769</i>	0.000	4005

Statistically significant correlations are shown in italic font.

(da Chojnacka et al., 2005)

5.2.3 FATTORI CONDIZIONANTI LA BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI NEL SUOLO

I metalli presenti nel suolo sono suddivisi nelle seguenti frazioni fra loro in equilibrio dinamico (Norvell, 1991):

- metalli solubili e presenti nella fase acquosa del suolo;
- metalli precipitati principalmente sottoforma di sali;
- metalli adsorbiti alle matrici argillose, agli ossidi idrati e alla sostanza organica;
- metalli presenti nelle matrici minerali e litica del suolo.

La biodisponibilità di un metallo dipende dalla sua distribuzione percentuale nel suolo delle sue diverse specie chimiche (Katayama et al. 2010). In linea generale la biodisponibilità è in relazione diretta con la tossicità del metallo. Infatti è stato osservato che i metalli liberi nel suolo, cioè quelli che sono immediatamente disponibili per le piante, rappresentano la frazione più tossica (Reddy et al., 1995; Sauve et al., 1997). Ricerche svolte su piante allevate in soluzione idroponica supportano questi risultati (Sparks, 1984; Bell et al., 1991; Ibekwe et al., 1998). Studi effettuati con chelanti e acidi organici come estraenti hanno dimostrato che i complessi metallo-organici sono a volte ancor più biodisponibili rispetto agli ioni liberi nel suolo (Bell et al., 1991; Laurie et al., 1991b; Laurie et al., 1991; Srivastava e Appenroth, 1995; Parker et al., 2001). E' stato osservato che lo Zn e Cd nella forma complessata erano assorbiti dalle piante con maggiore facilità rispetto alle forme libere (McLaughlin et al., 1997a). La biodisponibilità di un metallo è stata anche stimata con la misura dell'attività del suo corrispettivo ione. Sembra che questa misura sia il parametro più appropriato per valutare la biodisponibilità; infatti la misura dell'attività ionica del rame si è rilevata la più adatta rispetto ad altri parametri come il contenuto totale o quello ottenibile dopo estrazione con CaCl₂ per la stima della biodisponibilità (Sauve et al., 1996). Analoghi risultati sono stati ottenuti per il manganese (Wright et al., 1988), mentre all'opposto le attività del rame e del cadmio non risultarono correlate con l'assorbimento del rame in *P. vulgaris* (Minnich et al., 1987) e con quello del cadmio in *Solanum tuberosum* (McLaughlin et al., 1997b). Da qui si deduce la difficoltà di stimare la biodisponibilità che è soggetta sia alle specifiche proprietà estraenti e assorbenti delle specie vegetali e sia ai numerosi fattori del suolo per i quali riportiamo quelli più rilevanti.

5.2.3.1 Il contenuto totale di metalli

Il contenuto totale dei metalli nel suolo è dato dalla somma di tutte le frazioni sopra riportate e comprende sia quelle prontamente disponibili sia quelle meno disponibili per le piante. Anche se numerose ricerche hanno dimostrato che il contenuto totale è positivamente associato alla frazione biodisponibile, questo parametro da solo non può essere considerato come indice della biodisponibilità (Lexmond, 1980; Sauve et al., 1996; McBride et al., 1997; Sauve et al., 1997; Peijnenburg et al., 2000; Katayama et al. 2010). Numerose proprietà del suolo come il pH, il contenuto di argilla e ossidi idrati di ferro e alluminio, il potenziale redox, condizionano la biodisponibilità dei metalli e ciò rende la misura dei metalli totali un indice poco rappresentativo della loro reale disponibilità per le piante (Miles e Parker, 1979; Pampura et al., 1993). In 46 suoli contaminati da metalli pesanti, la concentrazione totale nelle piante di rame, zinco, cadmio e nichel non è risultata associata con il loro rispettivo contenuto nei suoli (Haq et al., 1980).

5.2.3.2 pH

Il pH del suolo condiziona fortemente la biodisponibilità dei metalli in quanto influenza la loro speciazione, solubilità, adsorbimento e scambio sulle superfici di scambio dei colloidi. La biodisponibilità del manganese e dello zinco è, ad esempio, altamente influenzata dal pH del suolo (Fergus, 1954; McGrath et al., 1988; Turner, 1994). È stato anche osservato che diminuendo il pH, il Mn e lo Zn vengono sostituiti dagli ioni H^+ e Al^{3+} nel complesso di scambio e questo porta ad un aumento della frazione biodisponibile di Mn e di Zn nella soluzione del suolo (Kalbasi et al., 1978; McBride, 1982; Bar-Tal et al., 1988; Msaky e Calvet, 1990; Sauve et al., 1997). Come conseguenza dell'aumentata biodisponibilità aumenta anche l'assorbimento delle piante di questi due metalli. In suoli contaminati da zinco, è stato osservato che al diminuire del pH aumenta la concentrazione del metallo nelle foglie di *Arachis hypogaea* (Parker et al., 1990; Davis-Carter e Shuman, 1993). In generale la diminuzione del pH, l'aumento della biodisponibilità e l'incremento dell'assorbimento degli ioni metallici possono provocare nelle piante sintomi di tossicità. Tossicità per eccesso di manganese assorbito è stato osservato in *Phaseolus vulgaris* (Fergus, 1954) e *Vigna unguiculata* coltivati in suoli acidi (Vega et al., 1992). Il pH del suolo condiziona la speciazione, la solubilità, l'adsorbimento tuttavia questi eventi sono condizionati dalla presenza della sostanza organica nel suolo che limita la biodisponibilità degli ioni metallici, grazie alle sue proprietà leganti (Jeffery e Uren, 1983; McGrath et al., 1988; Norvell, 1991; Sauve et al., 1997; Sheng-Xiang et al. 2010).

5.2.3.3 Sostanza organica

I metalli possono essere complessati dalla sostanza organica alterando la loro biodisponibilità per le piante. I gruppi funzionali carbossilato formano legami stabili con i metalli (Stevenson, 1976; Baker e Senft, 1995). Le piante non sono in grado di assorbire questi complessi metallo-organici e, pertanto, la biodisponibilità dei metalli è notevolmente ridotta in suoli ricchi di sostanza organica. Ad esempio, il rame è tra i metalli che formano complessi metallo-organici altamente stabili (Stevenson, 1976; Stevenson, 1991). In suoli tipici dell'ambiente di steppa come i chernozem, molto ricchi di sostanza organica, la percentuale di rame che forma legami con la sostanza organica varia tra il 37 e il 91% (Pampura et al., 1993) mentre in suoli contaminati da rame sono state rilevate percentuali anche maggiori, fino al 98% (Sauve et al., 1997). Il contenuto di sostanza organica suolo influenza anche la biodisponibilità dello zinco (Shuman, 1975; Bar-Tal et al., 1988; del Castilho et al., 1993). Tuttavia, nonostante lo zinco formi legami con la sostanza organica, questo elemento non compete con gli stessi siti di scambio del rame (Cavallaro e McBride, 1984) e di altri importanti cationi come il Ca^{2+} (Fotovat et al., 1997). Infatti nei chernozem a differenza del rame soltanto il 4% dello zinco totale è complessato dalla sostanza organica (Pampura et al., 1993). In suoli contaminati da zinco, la frazione biodisponibile di questo metallo decresce all'aumentare del contenuto di sostanza organica (McBride et al., 1997). Tuttavia, la frazione biodisponibile risente maggiormente di variazioni di pH del suolo rispetto al contenuto di sostanza organica (Elrashidi e O'Connor, 1982). Il manganese tende a formare deboli legami con la sostanza organica (Olomu et al., 1973; McBride, 1982). Gli ioni Mn^{2+} non sono in grado di competere efficacemente con gli ioni di rame e zinco e altri importanti cationi come il Ca^{2+} e il Mg^{2+} per i siti di scambio della sostanza organica. Pertanto, il contenuto di manganese legato alla sostanza organica è notevolmente inferiore a quello di rame e zinco (McGrath et al., 1988).

5.2.3.4 Argille e ossidi idrati

Le argille e gli ossidi idrati di alluminio, ferro e manganese svolgono un ruolo fondamentale per la disponibilità dei metalli attraverso il loro adsorbimento specifico ai gruppi idrossilici (Miller et al., 1987; Pampura et al., 1993), l'adsorbimento non specifico (Kalbasi et al., 1978; Basta e Tabatabai, 1992) e la coprecipitazione come ossidi di metalli (Martinez e McBride, 1998). Pertanto, il contenuto di argilla e di ossidi idrati aumenta la presenza dei siti di scambio per i metalli riducendo di conseguenza la loro biodisponibilità (Shuman, 1975; Ghanem e Mikkelsen, 1988; Barrow, 1993; Qiao e Ho, 1996).

5.2.3.5 Potenziale redox

Questo parametro, strettamente correlato dalla disponibilità di ossigeno e, quindi, al grado di aerazione del suolo, è un indicatore dell'indirizzo che assumono alcuni processi chimici o biochimici di trasformazione e che si riflettono sulla biodisponibilità dei metalli. Questo parametro del suolo esercita una forte influenza sulla speciazione del manganese e sulla sua biodisponibilità (Geering et al., 1969; Olomu et al., 1973; Sajwan e Lindsay, 1986). Nel suolo si trovano diverse specie del manganese con stati di ossidazione da 2+ a 4+ (Lindsay, 1979; Evangelou, 1998; Whitehead, 2000). Il manganese con stato di ossidazione 2+ rappresenta la specie più biodisponibile (Patrick e Jugsujinda, 1992). In presenza di un potenziale redox positivo, la concentrazione di Mn^{2+} decresce e aumenta la presenza di Mn^{3+} e Mn^{4+} le quali si legano, insolubilizzandosi, a ossidi e idrossidi. Viceversa, al diminuire del potenziale redox aumenta la disponibilità di Mn^{2+} nella soluzione del suolo e, conseguentemente, l'assorbimento da parte delle piante, come evidenziato in *Oryza sativa* da Schwab e Lindsay (1983). Tossicità per eccesso di Mn sono stati osservati su piante di *Malus* sp. e *Pyrus* sp. in condizioni di ristagno idrico del suolo in cui il potenziale diviene più elettronegativo convertendo il Mn^{3+} e Mn^{4+} in Mn^{2+} . (Grasmanis e Leeper, 1966). Pertanto, in condizioni riducenti (basso potenziale redox) e di sommersione dei suoli aumenta la disponibilità del manganese con effetti di tossicità sulle piante (Cheng e Ouellette, 1971).

5.2.3.6 Determinazione dei metalli del suolo

La contaminazione da metalli nel suolo è di norma valutata prendendone in considerazione il contenuto totale. E' ormai accertato, tuttavia, che sono le forme disponibili degli elementi quelle che possono rappresentare meglio il rischio derivante dalla contaminazione. Per determinare il contenuto di metalli totali il campione di suolo viene generalmente sottoposto a mineralizzazione. Questa è una tecnica di solubilizzazione del campione di suolo con acidi forti, come HNO_3 , HF, $HClO_4$ e acqua regia (Becket, 1989). La mineralizzazione può essere effettuata in sistema aperto o in sistema chiuso (pressurizzato). Il primo metodo consiste nel dissolvere il campione in un contenitore speciale aperto riscaldato a temperatura mediamente elevata (120-140°C) e a pressione atmosferica. La mineralizzazione in sistema chiuso utilizza un contenitore con chiusura stagna che è riscaldato a temperature maggiori (160-180°C) ed a pressioni notevolmente superiori (5-8 MPa) di quella atmosferica e questo permette una riduzione dei tempi di digestione.

Rispetto al contenuto totale di un contaminante nel suolo, la frazione biodisponibile rappresenta la massima quantità cui un organismo del suolo può essere esposto. La fonte di metalli biodisponibili per le piante è la soluzione del suolo (Fageria et al., 1991; Marschner, 1995; Whitehead, 2000). Il contenuto di metalli in soluzione è una frazione molto piccola rispetto al contenuto totale di metalli nel suolo (McGrath et al., 1988; Pampura et al., 1993; Sauve et al., 1997). I metalli in soluzione sono in equilibrio dinamico con quelli presenti nella frazione solida e possono essere parzialmente sottratti dalla soluzione attraverso l'assorbimento da parte delle piante e/o lisciviazione nel suolo (Pearson, 1971; Whitehead, 2000). Gli approcci analitici per valutare la tossicità dei metalli per le piante si basano sulla quantificazione della frazione disponibile per le piante. Esistono molti criteri, per valutare la tossicità dei metalli pesanti per le piante; Beckett (1989) ne ha individuati ben 23 che possono essere suddivise in tre categorie principali:

1. Metodologie per la stima del contenuto totale dei metalli;
2. Metodologie per la stima della frazione biodisponibile;
3. Misure per la stima della frazione biodisponibile e della frazione che può ricostituire quella biodisponibile nel lungo o nel breve periodo.

In seguito vengono riportate alcune tecniche utilizzate per la stima della biodisponibilità e di converso anche quella della tossicità alla quale è correlata.

5.2.3.7 Tecniche di chelazione

Le tecniche più frequenti per determinare il contenuto di metalli nel suolo prevedono l'impiego di chelanti come l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) e l'acido dietilen-triamino-pentacetico (DTPA) (Lindsay e Norvell, 1978). Questi composti portano in soluzione i metalli adsorbiti dalle matrici del suolo simulando il comportamento degli essudati radicali. Le tecniche di chelazione sono utili per predire eventuali condizioni di carenza di metalli nel suolo ma non sembrano essere altrettanto precise per stimare correttamente la loro presenza a livelli di tossicità per le piante (Miles e Parker, 1979; Jarvis e Whitehead, 1981; Merry et al., 1986) poiché per elevate concentrazioni di metalli la metodologia porta ad una sottostima dei metalli estraibili (Bell, 1986). Queste tecniche sono state messe a punto specificatamente per suoli con un basso contenuto di sostanza organica (Lindsay e Norvell, 1978) e, pertanto, il loro impiego non è appropriato in suoli ricchi di sostanza organica. Clayton (1979) ha adattato questo metodo anche per i suoli contaminati da metalli pesanti. Ad esempio, in un sito contaminato da rame, l'EDTA ha consentito l'estrazione del 76% del rame totale; in altri suoli contaminati sono stati estratti tra il 24 e il 98% di zinco, il 74 e il 93% di piombo

e il 63 e il 100% di cadmio. Queste percentuali così elevate evidenziano la capacità dell'EDTA di estrarre metalli anche da pool strettamente adsorbiti dai colloidi del suolo, ma vi sono dubbi che queste percentuali esprimano correttamente la biodisponibilità di questi metalli: vi sono dubbi che queste quantità siano sovrastimate (Sims, 1986; Pampura et al., 1993) e quindi che questa metodologia non possa essere valida per la stima della biodisponibilità dei metalli.

5.2.3.8 Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico sono caratterizzate da gruppi funzionali iminodiacetici che presentano elevato potere chelante, e quindi elevata affinità, nei confronti dei metalli pesanti con proprietà simili a quella esercitata dalle piante nella matrice suolo (Yang et al., 1991). Nonostante questa metodica sia considerata promettente, sono indispensabili ulteriori verifiche.

5.2.3.9 Sali neutri

L'impiego di sali neutri è un metodo universale di estrazione e viene di norma utilizzato in suoli con basse concentrazioni di metalli pesanti (McLaughlin et al., 2000). Numerosi sali neutri come NaNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl , MgCl_2 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e CaCl_2 vengono utilizzati come estraenti in un intervallo di concentrazione di metalli pesanti che va dalla dotazione normale fino a quella di carenza (Becket, 1989; McLaughlin et al., 2000). L'estrazione con CaCl_2 è universalmente applicabile per testare la biodisponibilità dei metalli in quanto principalmente non risente delle variazioni di pH del suolo (Andrewes et al., 1996; Houba et al., 1996). Questa tecnica è largamente impiegata poiché si ritiene che i metalli estratti siano altamente correlati con quelli presenti nelle piante (Chojnacka et al. 2005; Katayama et al. 2010).

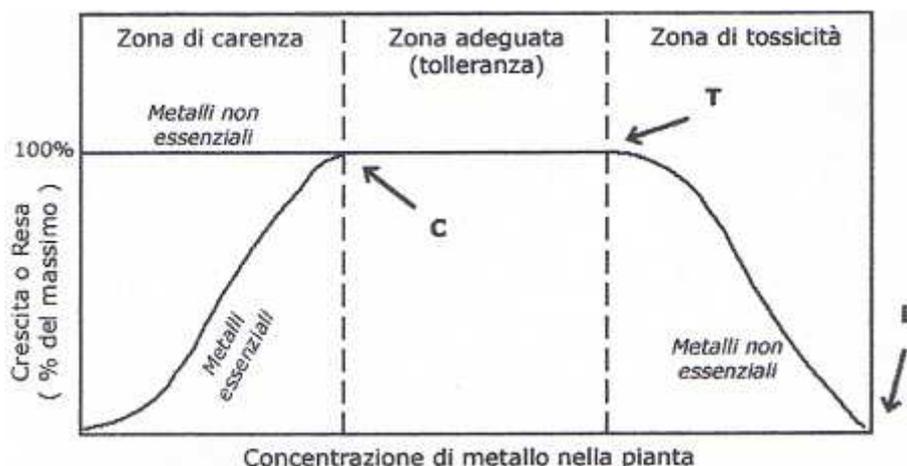
5.2.3.10 Campionatori a gradiente di diffusione

La biodisponibilità reale nel caso di metalli e ioni può essere stimata sperimentalmente attraverso la misura dell'attività dello ione libero nella soluzione circolante e, in maniera più cautelativa, attraverso altre tecniche non esaustive come resine a scambio ionico (Jing e Logan, 1991; Lee e Zheng, 1994) o DGT (Diffuse Gradient in Thin films) che permette di misurare le specie labili degli ioni nei sedimenti e nei suoli (Zhang et al, 1998) direttamente in situ. Tale tecnica si distingue da quelle basate solo su resine chelanti per la presenza aggiuntiva di un ben definito strato di gel, che mima la composizione del citoplasma cellulare ed i trasporti passivi all'interno di esso. Il DGT provoca una perturbazione lieve e controllata nel suolo circostante assorbendo localmente gli ioni e diminuendone la concentrazione nella soluzione circolante. Tale diminuzione genera un richiamo dal suolo ed una riduzione quantitativa complessiva della frazione labile. Per tale motivo i DGT non possono essere definiti dei campionatori passivi. Il flusso risultante verso il DGT è misurabile quantitativamente così come sono valutabili le cinetiche di rifornimento del suolo nei confronti della soluzione circolante. Zhang et al (2001) hanno dimostrato che se le prove sono eseguite almeno all'80% della capacità di campo, la risposta del DGT può rappresentare in maniera affidabile l'assimilazione di una pianta dalla soluzione circolante, così come si verifica in natura. Se il contenuto d'acqua è inferiore, la tortuosità e scarsità d'acqua impediscono la diffusione e rendono le condizioni sperimentali non rappresentative della realtà. Grazie all'utilizzo in situ questa tecnica è in grado di fornire utili informazioni sulla potenziale assimilabilità degli ioni relativamente alle condizioni specifiche del suolo. I DGT possono fornire una stima della massima biodisponibilità reale (Zhang et al, 2001) Se la prova condotta con questi dispositivi dura più giorni, è più corretto dire che i DGT forniscono una stima della massima biodisponibilità potenziale. Poiché le prove con i DGT devono essere condotte all'80% della capacità di campo ed oltre, ed è raro che un terreno rimanga per lunghi periodi in queste condizioni, il risultato analitico è, a maggior ragione, una sovrastima delle condizioni reali (Cattani et al. 2004).

5.3 RISPOSTA DELLE PIANTE NEI CONFRONTI DEI METALLI PESANTI

Alcuni metalli pesanti, quali il rame, lo zinco, il ferro, il manganese ed il nickel fanno parte degli elementi definiti essenziali essendo indispensabili per il corretto svolgimento di funzioni metaboliche degli organismi vegetali; tuttavia concentrazioni superiori a quelle necessarie risultano tossiche e provocano una serie di effetti che portano prima all'inibizione della crescita e poi alla morte della pianta stessa. L'intervallo di concentrazione all'interno del quale ricade l'adeguato apporto nutritivo è diverso a seconda dell'elemento e della specie considerata. Per quanto riguarda i metalli non essenziali invece non esiste un intervallo di carenza e dalla zona adeguata si passa direttamente a quella tossica (Figura 5.1) (Gabrielli e Galardi, 2004).

Figura 5.1 – Effetti dei metalli essenziali e non essenziali sulla crescita delle piante



C = soglia di carenza, T = soglia di tossicità, L = tossicità letale
(da Adriano, 2001, modificata)

Nonostante la presenza di concentrazioni elevate di metalli provochi una riduzione dell'accrescimento delle piante, è stato osservato che, salvo casi estremi, le aree contaminate da attività antropiche non rimangono per lungo tempo prive di vegetazione, ma vengono colonizzate da specie vegetali che sono in grado di sopravvivere e crescere in queste condizioni.

Le strategie messe in opera dalle piante per l'adattamento a suoli inquinati variano da specie a specie e possono essere suddivise in tre raggruppamenti (Baker, 1981):

- *escluditrici*, in cui la concentrazione dei metalli nelle parti aeree è mantenuta bassa e costante tramite una limitazione del processo di trasporto dalle radici alle foglie;
- *indicatrici*, in cui l'assorbimento e la traslocazione del metallo alle parti aeree sono regolati in modo che la concentrazione fogliare corrisponda alla concentrazione del suolo;
- *accumulatrici*, in cui i metalli sono attivamente concentrati all'interno dei tessuti della pianta indipendentemente dalle concentrazioni del suolo, implicando quindi un'alta specializzazione fisiologica.

I metalli sotto forma ionica vengono assorbiti mediante le proteine trasportatrici di membrana localizzate nelle cellule radicali. L'assorbimento dei metalli dipende dal numero di trasportatori e può andare incontro alla saturazione nel momento in cui tutte le proteine sono impegnate, seguendo la cinetica di Michaelis-Menten; nelle piante esistono inoltre più trasportatori per lo stesso elemento. Ogni tipo di proteina trasportatrice ha determinate caratteristiche quali il tasso di trasporto, l'affinità e la specificità con un substrato. Queste proprietà possono essere regolate dal livello di metaboliti, da proteine regolatrici come le chinasi o da processi regolatori di tipo induzione/repressione. Di conseguenza l'assorbimento ed il trasferimento dei metalli nella pianta sono processi estremamente complessi e dipendenti dalle condizioni del suolo e dalle sue caratteristiche. Quando gli inquinanti inorganici vengono assorbiti dall'apparato radicale, si accumulano nei tessuti raggiungendo livelli di tossicità che possono danneggiare la struttura cellulare ed occupare le vie d'accesso ai nutrienti. Le piante stesse possono rilasciare dalle radici dei composti chelanti che modificano la solubilità dei metalli ed il loro assorbimento; questi chelanti detti fitosiderofori facilitano l'assorbimento del ferro e di altri metalli. Gli acidi organici come il citrato, il malato e l'istidina non solo facilitano l'assorbimento dei metalli, ma ne aumentano anche il trasporto e l'accumulo. I metalli si possono trovare anche legati ai peptidi ricchi in tioli come il GSH (glutazione) e le fitochelatine o alle proteine ricche di cisteine. I metalli chelati nella radice possono essere accumulati nel vacuolo oppure trasportati ai germogli.

Il trasferimento degli ioni metallici dalle radici ai tessuti aerei della pianta richiede l'aiuto delle proteine di trasporto per passare dal simplasto e/o apoplasto allo xilema. L'impermeabile strato suberino presente nella parete cellulare dell'endoderma della radice (la banda del Caspary) ostacola il passaggio dei soluti dalla soluzione circolante o dall'apoplasto della radice allo xilema radicale. Alcuni composti inorganici sono chelati anche durante il trasporto xilematico dai composti chelanti prima citati; il flusso di volume nello xilema in movimento dalla radice alla parte aerea della pianta è sotto controllo della traspirazione fogliare

che crea una pressione negativa nello xilema richiamando l'acqua e i soluti. L'entrata dei metalli pesanti all'interno delle cellule delle foglie dallo xilema fogliare richiede nuovamente l'aiuto delle proteine trasportatrici di membrana. Una volta entrati nel simplasto gli inquinanti possono essere compartimentalizzati in particolari tessuti o posizioni cellulari (Pilon-Smits, 2005).

Il rapporto tra piante ed inquinamento ha acquisito in questi ultimi anni una sempre più viva attenzione da parte della comunità scientifica. Le ragioni sono molteplici: la prima, di natura etica, riguarda la crescente sensibilità verso l'ambiente che ci ritroviamo per cause antropiche fortemente inquinato, di qui, in linea generale, l'importanza di quantificare i danni dell'inquinamento al fine di acquisire una maggiore consapevolezza delle responsabilità dell'uomo verso la natura. La seconda ragione riguarda le specie vegetali in sé dei siti inquinati viste come ottimo modello per studi speculativi per la comprensione dei meccanismi d'azione di resistenza agli stress come quelli provocati dalla salinità, da composti xenobiotici ed, in particolare, da metalli pesanti che rappresentano forse gli inquinanti più studiati perché più diffusi e temibili. Vi sono anche ragioni di natura applicativa: le specie vegetali che crescono in siti inquinati presentano sovente caratteristiche di accumulo e resistenza ai metalli pesanti. Queste piante accumulatrici crescono solitamente su suoli metalliferi o in prossimità di miniere dismesse e sono in grado di completare il loro ciclo di vita senza mostrare alcun sintomo di fitotossicità nei confronti dei metalli (Baker et al., 2000). Come già precedentemente riferito queste specie vegetali potrebbero rappresentare un buon materiale di partenza per il miglioramento genetico della capacità delle piante di tollerare ed accumulare i metalli pesanti finalizzate, appunto, alla fitodepurazione (Alkorta et al., 2004).

Ad esempio, molte specie di piante cresciute vicino a miniere di piombo e zinco nei siti di Paomaping e Jinfeng River in Cina erano in grado di accumulare il cadmio, lo zinco, il piombo ed il rame. I coefficienti di accumulo per il piombo, il cadmio e lo zinco sono risultati maggiori nelle piante arbustive rispetto a quelle arboree e queste maggiori rispetto alle erbacee. In linea generale le piante cresciute nel sito di Paomaping avevano sviluppato una maggior capacità d'accumulo per il piombo, il cadmio e lo zinco, mentre quelle del sito di Jinfeng River per il rame (Yanqun et al., 2003). Studi analoghi condotti su *Leersia hexandra* Sw., *Juncus effusus* L. e *Equisetum ramosissimum* Desf. cresciute in ambienti allagati e fortemente contaminati hanno dimostrato che le piante erano in grado di accumulare una quantità di metalli più elevata rispetto ai livelli tossici riportati in bibliografia: *Leersia hexandra* presentava 127-1022 mg kg⁻¹ di piombo, 438-5420 mg kg⁻¹ di zinco e 21-6993 mg kg⁻¹ di rame, *Juncus effusus* presentava 141-15138 mg kg⁻¹ di piombo, 306-10606 mg kg⁻¹ di zinco e 31-860 mg kg⁻¹ di rame; in bibliografia i limiti di tossicità riportati fino allora erano 60-125 mg kg⁻¹ di rame, 70-400 mg kg⁻¹ di zinco, 100-400 mg kg⁻¹ di piombo e 3-8 mg kg⁻¹ di cadmio (Deng et al., 2004).

Studi su *Lemna minor* L. iniziati da Zayed et al. nel 1998 e proseguiti poi in *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms da Vesik et al. nel 1999, in *Phragmites australis* Cav., da Ye et al. nel 2001, in *Typha latifolia* L., da Stoltz e Greger nel 2002 ed infine da Deng et al., si giunge nel 2004 alla conclusione che i metalli accumulati nelle piante erano, in generale, più concentrati nei tessuti della radice suggerendo che esisteva una strategia di esclusione tra la radice e il fusto. Ulteriori approfondimenti condotti su *Typha angustifolia* L. e *Potamogeton pectinatus* L., tipiche specie presenti nell'ambiente umido e fortemente inquinato da metalli pesanti presso Sultan Marsh in Turchia, evidenziarono una correlazione positiva tra le concentrazioni di piombo, cadmio e cromo nel suolo e nelle piante; si riscontrò anche che i tessuti di *Typha angustifolia* avevano accumulato una maggior quantità di metalli rispetto a *Potamogeton pectinatus* (Demirezen e Aksoy, 2004). Ulteriori studi furono condotti su *Ranunculus sphaerospermus* e *Groenlandia densa* L. Fourr. cresciuti su suoli acidi contenenti elevate quantità di ferro e manganese. In queste piante fu osservato un accumulo di ferro e di manganese superiore di 2-3 volte rispetto alla quantità di 40-500 mg kg⁻¹ di ferro e 50-500 mg kg⁻¹ di manganese, quantità queste considerate tossiche in bibliografia. Tra le piante studiate in queste ricerche la *Phragmites australis* è risultata essere la più idonea ad essere utilizzate come piante bioaccumulatrici (Demirezen e Aksoy, 2005). Nei pressi di una miniera di rame abbandonata nell'isola di Anglesia in Inghilterra è stato valutato in *Calluna vulgaris* L. il bioaccumulo di cadmio, zinco, rame e piombo. All'aumentare della distanza dalla miniera diminuivano anche i contenuti di metalli nel suolo e parallelamente anche i contenuti dei metalli nelle corrispondenti piante (Wilson e Pyatt, 2006). L'assorbimento di cadmio, zinco, rame e ferro in piante di *Sorghum* è stato valutato in combinazione con sostanze umiche. Il test di controllo, senza sostanze umiche, mostra che il cadmio a basse concentrazioni è in grado di stimolare l'accrescimento di *Sorghum*, mentre il contrario avveniva per alte concentrazioni. L'effetto dell'aggiunta di sostanza umica provocava un effetto stimolatorio che si sovrapponeva a quello analogo provocato dal cadmio. La presenza contemporanea delle sostanze umiche e del cadmio portava ad una diversa ripartizione del cadmio nella pianta con prevalente diminuzione della concentrazione nelle radici ed accumulo nella parte aerea. Questo comportamento era condiviso, sebbene in differente misura, anche dagli ioni di zinco, rame e ferro (Pinto et al., 2004). Recenti esperimenti con lo scopo di utilizzare specie vegetali per il biorisanamento di suoli inquinati con cenere di pirite hanno evidenziato che il *Glycine max* (L.) Merrill, il *Sorghum bicolor*

(L.) Moench, la *Zea mais* L. e l'*Helianthus annuus* L. allevati su substrati contenenti cadmio, zinco, piombo, rame ed arsenico avevano differenti capacità di accumulo. In particolare, *Sorghum bicolor* era in grado di assorbire una maggior quantità di inquinanti rispetto a *Helianthus annuus* anche se quest'ultimo presentava un maggior coefficiente di traslocazione (Fellet et al., 2007).

Negli studi finora citati sono state prese in considerazione piante in grado di tollerare elevate concentrazioni di metalli pesanti; esistono però alcune specie che riescono ad accumulare un metallo in quantità eccezionalmente elevate. Queste piante chiamate iperaccumulatrici sono in grado di accumulare come nel caso di *Thlaspi caerulescens* J. e di *Arabidopsis halleri* L., grandi quantità di cadmio e di zinco (Baker et al., 2000; Schwartz et al., 2003; Bert et al., 2003). Grazie alle sue proprietà iperaccumulatrici *Thlaspi caerulescens* è risultata in grado abbassare la concentrazione biodisponibile di cadmio e di zinco in un suolo inquinato. L'effettivo risanamento del suolo è stato poi valutato con misurazioni di fitness utilizzando *Lactuca sativa* L. come indicatore (Keller e Hammer, 2004). Altre specie iperaccumulatrici sulle quali sono stati condotti numerosi studi per valutare la loro abilità nel biorisanamento, sono *Armenia maritima* (Miller) Willd., *Thlaspi rotundifolium* (L.) Gaudin, *Thlaspi alpestre* L., *Alyssum wulfenianum* Bernh (Yoon et al., 2006).

L'identificazione di specie vegetali con buone caratteristiche di accumulo e resistenza ai metalli pesanti è uno dei principali obiettivi per il risanamento dei suoli contaminati. *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash può essere ad esempio utilizzata in suoli contaminati da metalli ed in particolar modo da piombo: esperimenti su tale specie hanno mostrato un'elevata tolleranza al piombo, fino a concentrazioni di 243 e 2278 mg kg⁻¹ rispettivamente in foglia e radice (Chen et al., 2004); in letteratura 30 mg kg⁻¹ sono considerati tossici per la maggior parte delle piante (Kabata Pendias e Pendias 1992).

Nel 2004 sono stati descritti due ecotipi di *Rumex dentatus* L. rispettivamente provenienti da un sito contaminato situato nei pressi di una miniera di rame e da un sito di controllo non contaminato. Il comportamento dei due ecotipi è stato studiato mediante esperimenti di allevamento di plantule provenienti dai semi dei due ecotipi su suolo a cui erano state aggiunte concentrazioni crescenti di rame. I trattamenti riducevano la biomassa dell'ecotipo proveniente dal sito contaminato in misura minore rispetto a quello del sito controllo dimostrando così che le specie vegetali possono acquisire resistenze genetiche agli stress (Liu et al., 2004). In *Hordeum vulgare* L., *Brassica juncea* (L.) Czern, *Spinacia oleracea* L., *Sorghum vulgare* Pers., *Phaseolus vulgaris* L., *Solanum lycopersicum* L. e *Ricinus communis* L. è stato valutato l'assorbimento del nichel al fine di verificare in quale parte della pianta veniva accumulato il metallo per un eventuale utilizzo della biomassa o, in alternativa per il recupero del metallo. I risultati evidenziarono che le foglie e gli steli di *Spinacia oleracea* e *Ricinus communis* avevano una grande capacità di accumulo del nichel e in minor misura e in ordine decrescente la *Brassica juncea* da *Phaseolus vulgaris*, *Solanum lycopersicum* e *Hordeum vulgare*, mentre *Sorghum vulgare* aveva bassa o capacità di accumulo nulla. A differenza delle altre specie *Phaseolus vulgaris* è risultato molto efficiente nell'accumulare il nichel all'interno delle radici, dei frutti e dei semi, mentre *Spinacia oleracea* si era dimostrata la specie più efficiente nella traslocazione del metallo all'interno della pianta (Giordani et al., 2005).

Piante acquatiche del tipo *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, *Pistia stratiotes* L., *Scirpus tabernaemontani* Gmel. e *Colocasia esculenta* (L.) Schott; sono state utilizzate in studi sull'assorbimento e l'accumulo del mercurio; *Eichhornia crassipes* e *Pistia stratiotes* sono risultate più efficaci rispetto alle altre due specie ad assorbire ed accumulare tale metallo all'interno dei tessuti radicali (Skinner et al., 2006).

Da tutti questi dati risulta che molte specie vegetali sono in grado di accumulare elevate quantità di metalli pesanti pur senza essere classificate come "iperaccumulatrici" e possono anche tollerare valori d'inquinanti molto elevati senza mostrare effetti morfologici o fisiologici negativi. Per questo motivo esse possono essere utilmente impiegate in progetti di fitodepurazione per i quali devono essere sempre valutati accanto ai benefici anche i limiti che riguardano i tempi generalmente lunghi del fitorisanamento.

5.3.1 BERSAGLI FISIOMETABOLICI DEI METALLI PESANTI

I bersagli fisiometabolici dei metalli pesanti sono costituiti sia da strutture cellulari sia da molecole importanti per il funzionamento della macchina metabolica. La loro azione si esercita alterando l'integrità delle membrane cellulari e degli organelli, bloccando i gruppi funzionali di enzimi, o i sistemi di trasporto dei nutrienti, sostituendosi ad ioni essenziali per la funzionalità di biomolecole e unità cellulari funzionali ed infine denaturando enzimi e modificando strutture molecolari come gli acidi nucleici. Le alterazioni provocate dai metalli pesanti si ripercuotono a livello fisiometabolico provocando alterazioni del bilancio ormonale (Breckle, 1989; Barcelo e Poschenrieder, 1990), carenze nutrizionali (Arduini et al., 1998), inibizione della fotosintesi (Clijsters et al., 1985; Baszynski, 1986; Greger e Ögren, 1991; Ferretti et al., 1993) e della respirazione (Llomas et al. 2000), cambiamenti nella traslocazione dei fotoassimilati e alterazioni del bilancio idrico (Barcelo e Poschenrieder, 1990), modificazioni a livello di acidi nucleici (Prasad et al., 2005).

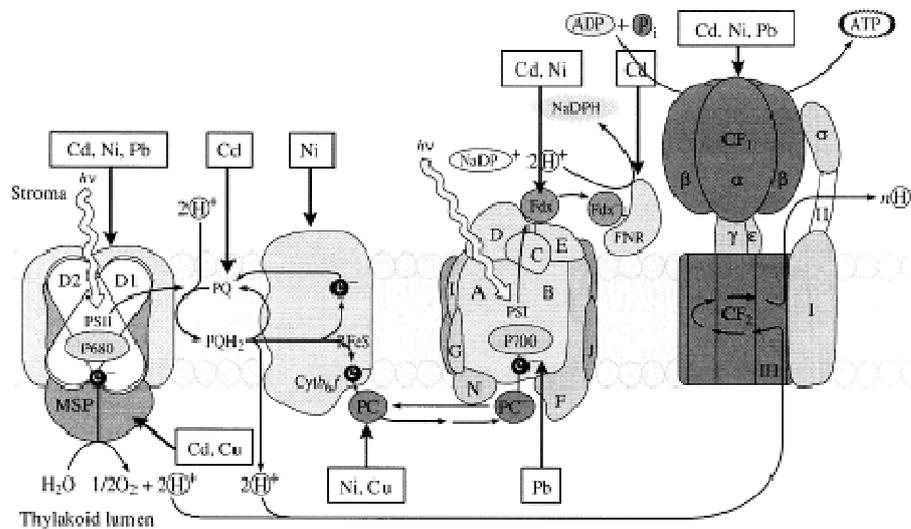
5.3.1.1 Funzionalità della membrana plasmatica

In natura il sistema radicale generalmente agisce come prima barriera contro l'assorbimento dei metalli pesanti nei suoli. Il sistema radicale è interessato ad un flusso di metalli molto più elevato rispetto agli organi superiori (fusti e foglie) e per questo motivo le radici costituiscono il bersaglio principale degli effetti tossici (Ernst et al., 1992; Meharg, 1994). L'alterazione dell'attività radicale da parte dei metalli pesanti si ripercuote poi direttamente o indirettamente su tutti gli altri processi fisiologici, causando in cascata alterazioni biochimiche e fisiologiche. La membrana plasmatica rappresenta uno dei primi siti in cui esplicano gli effetti tossici dovuti alla presenza dei metalli. In risposta ad uno stress da metalli il plasmalemma mostra una perdita di ioni potassio dovuta alla diretta interazione del metallo con la membrana cellulare con conseguente alterazione delle funzionalità biologiche. Ad esempio il cadmio legandosi ai fosfolipidi di membrana altera i siti di legame specifici per il potassio, causando una inibizione dell'attività della K^+ -ATPasi, enzima che indirettamente influenza l'assorbimento del potassio. Oltre a queste alterazioni è stato riportato che metalli come cadmio, rame e nichel influenzano il contenuto e la composizione lipidica della membrana in cellule di radici e foglie (Ouariti et al., 1997; Kabala et al. 2008).

5.3.1.2 Fotosintesi

L'apparato fotosintetico delle piante è particolarmente sensibile alla presenza di metalli pesanti, i cui effetti dipendono dallo stadio di sviluppo della pianta (Vassilev et al., 1998; Stiborova et al., 1986). È stato dimostrato che numerosi metalli pesanti inibiscono l'attività dei fotosistemi II (PSII) (Bazzaz e Govindjee, 1974; Van Duijven-dijk-Matteoli e Desmet, 1975; Li e Miles, 1975), alterando la struttura, composizione e funzionalità delle membrane tilacoidali (Becerril et al., 1988; Maksymiec e Baszynski, 1988). Anche il ciclo di Calvin (Stiborova et al., 1986) viene alterato ed è stato riscontrato un aumento della resistenza degli stomi e mesofillo all'assorbimento della CO_2 (Krupa et al., 1992). La figura 5.3 riporta sommariamente gli effetti dei metalli pesanti sul complesso meccanismo della fase luminosa della fotosintesi.

Figura 5.3 - Effetto dei metalli pesanti sulle reazioni luminose della fotosintesi



MSP: sistema per la fotolisi dell'acqua; P680: centro di reazione del secondo fotosistema; D1 e D2 proteine del secondo fotosistema; PSII; PQ e PQH2 sistema redox del plastochinone; RF e S: ferrosulfoproteina; PC: plastocianina; P700: centro di reazione del primo fotosistema; da A a N proteine del primo fotosistema; Fdx: ferredossina; FNR: ossidoriduttasi ferredossina-NADP dipendente; CF0-CF1 unità dell'ATPasi.

Le frecce indicano il cammino del trasporto di protoni ed elettroni.

In riquadro i metalli pesanti con le frecce indicanti il sito d'azione.

(da Seregin e Kozhevnikova, 2006)

5.3.1.3 Funzionalità enzimatica

L'alterazione dell'attività enzimatica da parte dei metalli può esplicarsi secondo diversi meccanismi di azione, che includono la formazione di legami con i gruppi tiolo (-SH) delle proteine enzimatiche con conseguente perdita della loro identità strutturale. In altri casi i metalli possono esercitare il loro effetto tossico sostituendosi ai cofattori enzimatici e competendo con gli ioni essenziali. Inoltre, lo stress da metalli pesanti, come nel caso del cadmio, può indurre alterazioni nell'attività e nella composizione degli isoenzimi dei sistemi enzimatici antiossidanti (Somashkaraiah et al., 1992; Sanità di Toppi et al., 1999; Shah et al., 2001; Prasad Heavy, 2004).

5.3.1.4 Nutrizione minerale

Diversi autori hanno confermato che i metalli esercitano una influenza negativa sull'assorbimento e sulla distribuzione dei nutrienti minerali nelle piante (Greger e Lindberg, 1987; Burzynski, 1988; Trivedi et al. 1992; Breckle e Kahle, 1992; Costa et al., 1994; Rubio et al., 1994; Ouariti et al., 1997; Hernandez et al., 1998), che in definitiva può portare a severe deficienze nutrizionali. Il Cd, ad esempio, come catione bivalente può competere con altri cationi (inclusi Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+}) per il trasporto attraverso le membrane (Iwai et al., 1975; Wallace et al., 1977; Llamas et al., 2000).

La diminuzione dell'assorbimento dei nutrienti può essere dovuta ad alterazioni della membrana cellulare, quali alterazioni nella permeabilità (che aumentano la velocità di efflusso) e nel potenziale elettrico transmembrana, che si traducono nella diminuzione delle loro velocità di entrata (Llamas et al., 2000; Prasad Heavy, 2004).

5.3.1.5 Accrescimento

L'alterazione delle attività fisiologiche sopraelencate (acquisizione dei nutrienti, nei bilanci acquosi, nell'attività fotosintetica e respiratoria) si ripercuote sullo sviluppo dell'intero organismo. Si possono quindi osservare riduzioni nell'accrescimento (Prasad, 1995), alterazioni nella ripartizione della biomassa come variazioni del rapporto radice/fusto (Ericsson, 1995) e modificazioni nell'architettura degli apparati radicali (Breckle, 1989).

Il fattore limitante nella crescita cellulare sembra essere l'inibizione della sintesi della parete cellulare, che comporta la diminuzione dell'estensibilità della stessa e quindi una diminuzione nella crescita (Barcelo e Poschenrieder, 1990). I meccanismi di inibizione dell'accrescimento radicale non sono ancora stati del tutto chiariti. La radice non cresce come una unità, ma i singoli tessuti in larga parte crescono in modo indipendente gli uni dagli altri (Vázquez et al., 1992). Se a questo si aggiunge il fatto che spesso i metalli non si distribuiscono in modo uniforme nei diversi tessuti radicali, è facile capire il metallo possa agire con modalità ed intensità di tossicità differenti nei diversi tessuti. Inoltre, la tossicità dei metalli non influenza solo la lunghezza della radice primaria, ma cambia l'architettura dell'intero sistema stimolando ad esempio la formazione di radici laterali, dando luogo ad un sistema radicale più denso e compatto. In generale, la densità dei peli radicali diminuisce. Tali risposte indicano che la tossicità del metallo possa alterare i bilanci ormonali che controllano lo sviluppo dell'apparato radicale (Prasad Heavy, 2004).

6 LA BIODIVERSITÀ

6.1 GENERALITÀ

Il termine biodiversità discende direttamente dall'inglese "biodiversity", anche se la traduzione risulta impropria. In inglese *diverse* ha il significato di molteplice, vario mentre in italiano il termine *diverso* si riferisce a qualcosa di diseguale, discorde, anomalo. La traduzione più fedele sarebbe biovarietà ma le mancherebbero molti di quei significati che correntemente si attribuisce al termine biodiversità. Anche se intuitiva la definizione di biodiversità non è per nulla semplice a motivo dell'ampiezza dei riferimenti biologici e della sua multidimensionalità.

Il concetto di diversità biologica, o biodiversità, è molto ampio e per questo è difficile racchiuderla in una definizione del tutto formale (Pereira e Cooper, 2006; Noss, 1990). Tra le molte definizioni che si sono succedute in questi ultimi decenni fondamentale è quella enunciata nella "Rio Declaration on Environment and Development" nel giugno del 1992 che fu sottoscritta da ben 156 nazioni: "*La Diversità Biologica indica la variabilità tra gli organismi viventi derivante da tutte quelle sorgenti incluse, inter alia, i sistemi terrestri, marini ed acquatici e i complessi ecologici di cui questi fanno parte; comprende la diversità esistente all'interno della specie, tra le specie e degli ecosistemi.*" Pertanto la biodiversità implica tutta la variabilità biologica di geni, specie, habitat ed ecosistemi e in tal senso non può prescindere dalle componenti evolutive che sottostanno ai sistemi biologici per cui, in termini più articolati, la biodiversità può essere definita come "*il risultato del progetto biologico presente nel patrimonio genetico di una specie e il suo realizzarsi fenotipicamente, all'interno dell'ambiente di adattamento*" (Dallai, 2005). Da qui la convinzione che la biodiversità possa essere considerata a tutti gli effetti, un attributo degli esseri viventi, a qualsiasi livello di organizzazione, dalle molecole agli ecosistemi (Magurran, 1988; Ferrari, 2001) e questo porta a suddividere la biodiversità in tre distinti livelli dimensionali.

Diversità genetica. La diversità genetica intraspecifica è il grado di differenza inteso come numero e frequenze tra i genomi dei diversi individui e la loro variabilità sono il prerequisito fondamentale per l'adattamento all'ambiente dell'intera specie. Diversi fattori possono far aumentare o diminuire la variabilità genetica, ma quando la perdita è troppo rapida, e ciò può avvenire per cause naturali o per cause antropiche, il livello di variabilità genetica può diventare troppo basso con conseguenze negative sia a breve sia a lungo termine per la specie. Ne consegue che quanto maggiore è la diversità genetica di una popolazione nell'ambito di una specie, tanto maggiori saranno le probabilità che i singoli individui siano in grado di adattarsi alle condizioni ambientali garantendo la sopravvivenza dell'intera specie.

Diversità specifica. La diversità specifica è rappresentata dal numero, dalla frequenza e dall'abbondanza relativa delle specie in una determinata area, ecosistema o, più in generale, nell'intera biosfera. Invece per *ricchezza specifica* s'intende il solo censimento del numero di specie presenti in una determinata area.

La conoscenza della diversità specifica o della ricchezza specifica di un determinato ambiente è un prerequisito per la pianificazione di attività di gestione o di tutela dell'ambiente stesso. Le specie presenti non hanno lo stesso peso nella descrizione della diversità specifica di una comunità. Vi sono specie dominanti che, per numero elevato o per biomassa, caratterizzano la comunità vegetale; specie chiave, *keystone species*, il cui ruolo è determinante nel garantire l'equilibrio dell'intera comunità; specie rare che possono avere un particolare interesse alla loro conservazione; specie endemiche, cioè presenti solo in una determinata area; specie aliene, provenienti da altre aree geografiche e naturalizzate in nuovi ambienti; specie dette infestanti per la loro capacità di controllare la crescita di altre specie vegetali. Queste caratteristiche devono essere attentamente valutate ai fini di eventuali interventi di programmazione e di tutela.

Diversità ecosistemica. La diversità ecosistemica è data dalla varietà degli habitat naturali e delle comunità che interagiscono fra loro all'interno di uno stesso ecosistema con le sue componenti abiotica e biotica e questa è la risultante dei due precedenti livelli: genetico e specifico. Le caratteristiche chimico-fisiche controllano la composizione della comunità biologica determinando la specie o le sue varianti che possono vivere su quell'habitat. Cionondimeno anche le comunità biologiche influenzano l'ambiente fisico: l'apporto di materia organica, la demolizione della matrice litica, la variazione della reattività del suolo sono eventi indotti dalle successioni ecologiche. Ci troviamo di fronte ad una realtà in evoluzione nella quale avvengono scambi di materia ed energia tra le componenti biotiche e abiotiche. Nonostante l'elevato grado di complessità degli ecosistemi, sui quali è difficile compiere misure quantitative di diversità, è possibile stimarlo per le sue specifiche caratteristiche: la produttività, la ricchezza di specie, la biomassa contenuta nei diversi livelli trofici, la velocità di ciclizzazione di un elemento, la sua capacità di compiere un determinato processo come la detossificazione, il consolidamento del suolo, l'immagazzinamento di acqua, l'organizzazione dell'anidride carbonica. Purtroppo la nostra capacità di descrivere la biodiversità ecosistemica è ancora

agli inizi, tuttavia essa rappresenta una componente essenziale della diversità biologica generale e pertanto sono auspicabili metodologie innovative per una corretta stima delle diversità ecosistemiche (Congiu, 2010).

Per ciascuna di queste biodiversità si possono riconoscere due componenti principali: la *categoria* rappresentata dai geni, dalle specie e dagli habitat degli ecosistemi e la *frequenza relativa* degli elementi della categoria. Pertanto la biodiversità totale di una determinata area è data dalla *risultante sistemica* di differenti processi, che operano su scale diverse, e dei rapporti che si sono creati nel tempo tra le componenti ambientali, i fattori naturali e l'azione antropica. Per poterla "misurare" occorre, evidenziarne gli attributi primari, quali composizione, struttura e funzione e attribuire loro un peso, al fine di confrontare ecosistemi o habitat diversi, non solo da un punto di vista qualitativo, ma anche e soprattutto quantitativo (ANPA, 2002). Da qui si evince che una misura di diversità biologica che comprenda in un unico parametro tutte le sue manifestazioni è praticamente impossibile (Norton, 1994). Tuttavia un approccio facilmente perseguibile e largamente utilizzato, ai fini di un'adeguata conoscenza della biodiversità, si può ottenere con la misura della ricchezza specifica (Harper & Hawksworth, 1994; Linder Mayer et al., 1999) che racchiude, infatti, gran parte dell'essenza della diversità nel suo complesso essendo le specie presenti in un dato ambiente il risultato di un lungo processo adattativo (Weber et al., 2004). Capire quante e quali specie vivono in un ecosistema, e quali sono i rapporti di abbondanza tra loro, rappresenta uno dei migliori livelli di lettura della biodiversità (Magurran 1988, Colwell & Coddington, 1994; Chiarucci, 2001).

6.2 L'IMPORTANZA DELLA BIODIVERSITÀ

Il 2010 è stato dichiarato dalle Nazioni Unite "Anno Internazionale per la Biodiversità" per riaffermare i valori della Convenzione internazionale della diversità biologica del 1992 e per sensibilizzare i governi e il grande pubblico sull'importanza della diversità biologica per la vita sulla Terra. Forse non è del tutto noto che la conoscenza e la conservazione della diversità biologica alle varie scale in cui essa si manifesta è divenuta tema prioritario in tutte le politiche ambientali. Poiché si fa sempre più evidente che la biodiversità offre dei servizi naturali senza i quali sarebbe a rischio d'esistenza l'intera umanità.

La biodiversità è un fattore determinante per la protezione delle risorse idriche, per la genesi e la tutela dei suoli, per il mantenimento dei cicli globali dell'acqua dell'ossigeno e dell'anidride carbonica, per l'accumulo e il riciclaggio degli elementi nutritivi, per la purificazione dell'aria e dell'acqua e la mitigazione degli inquinamenti, per la regolazione del clima, per il mantenimento degli ecosistemi e per contrastare i danni recati all'ecosistema da eventi imprevedibili come alluvioni, frane, incidenti climatici, inquinamenti.

Una ridotta biodiversità si ripercuote sulla funzionalità degli ecosistemi con conseguenti danni economici: possono essere ridotte le risorse di cibo, di acqua, di carburante, di materiali da costruzione, e anche di risorse genetiche o di medicinali. Le piante, ad esempio, costituiscono un bene particolarmente prezioso per la salute umana, poiché producono un gran numero di prodotti che trovano largo impiego in farmacologia. Non solo, alcuni benefici sociali come il turismo, la ricreazione e il tempo libero sono strettamente relazionati alla biodiversità che garantisce la qualità della vita. Oggi si deve affrontare con urgenza il problema della perdita di biodiversità che si trova, seriamente minacciata essendo molte specie di animali e di piante ridotte a pochissimi esemplari in via di estinzione. La velocità con cui avviene il processo di estinzione è attualmente molto elevato: si stima che il tasso attuale di estinzione è 100-1000 volte superiore a quello precedente la comparsa dell'uomo. Moltissime sono le specie minacciate e alcuni scienziati sostengono che il 10-20% delle specie attualmente viventi sul pianeta si estingueranno nei prossimi 20-50 anni (tabella 6.1).

Tabella 6.1 - Specie minacciate d'estinzione (%).

Specie	%
Uccelli	11,0
Mammiferi	18,5
Pesci	4,5
Piante	8,0

6.3 INDICI DI BIODIVERSITÀ

La stima della biodiversità di una comunità presente in un ecosistema si calcola con opportune misure con le quali vengono elaborati degli indici. Fino ad ora sono stati sviluppati una ventina d'indici (Giavelli et al., 1986) che vengono utilizzati per quantificare la biodiversità intesa sia come numero di specie presenti in una determinata area oggetto d'indagine o sia come abbondanza con la quale si ritrova una certa specie. Sono utilizzati con finalità diverse, dalle stime della qualità ambientale alle valutazioni d'impatto ambientale e sono suddivisi in tre grandi categorie: indici di abbondanza, modelli di abbondanza e indici di abbondanza relativa (Magurran, 1988).

6.3.1 INDICI DI ABBONDANZA DELLA SPECIE

Riguardano la stima del numero di specie presenti in un'area "campione". Secondo alcuni autori sono gli indici più semplici, i più chiari e i meno ambigui. I rilievi campionari riguardano l'acquisizione dell'abbondanza numerica della specie che altro non è che il numero delle specie in un campione d'individui. L'indice di Margalef si ottiene dalla combinazione del numero delle specie (S) con il totale degli individui campionati (N):

$$D_{Mg} = \frac{(S-1)}{\ln N}$$

Il vantaggio di questo indice è la sua grande facilità di calcolo. Le dimensioni del campione dovrebbero essere tutte uguali poiché il numero delle specie inevitabilmente cresce con la dimensione del campione. Avendo un campione con differenti dimensioni si procede con una tecnica detta di rarefazione che permette di calcolare il numero di specie attese per qualsiasi campione equiparando tutti i campioni a una dimensione standard.

$$E(S) = S \left\{ 1 - \frac{\binom{N-N_i}{n}}{\binom{N}{n}} \right\}$$

$E(S)$ è il numero delle specie attese; n è la dimensione standardizzata del campione; N è il numero totale degli individui campionati; N_i è il numero degli individui dell'ennesima specie. Il termine $\binom{x}{y}$ è calcolato con la seguente espressione:

$$\binom{x}{y} = \frac{x!}{y!(x-y)!}$$

6.3.2 MODELLI DI DISTRIBUZIONE DELL'ABBONDANZA RELATIVA.

La realizzazione di questi modelli è piuttosto complessa poiché richiede strumenti statistico-matematici. Per valutare le distribuzioni dell'abbondanza delle specie si ricorre a un sistema di assi cartesiani, dove sull'ordinata sono riportate il numero delle specie e sulle ascisse il numero d'individui per ciascuna specie. La figura 6.1 rappresenta i quattro modelli teorici di distribuzione che vanno dalle meno alle più uniformi.

6.3.2.1 Distribuzione log normale

Questa distribuzione è tipica di quando il numero delle specie è elevato e questo avviene quando sono presenti molti fattori ecologici che concorrono alla realizzazione della comunità vegetale. Molte comunità vegetali mostrano un profilo di questo tipo. Esse sono generalmente formate da un numero di specie molto grande con ruoli distinti, e situate in un habitat in cui sono presenti molti fattori più o meno indipendenti, in equilibrio ecologico.

6.3.2.2 Serie geometrica

La serie geometrica si manifesta quando alcune specie arrivano in un habitat in tempi successivi e regolari. La comunità che si viene a formare è caratterizzata da un basso numero di specie le cui popolazioni sono limitate nella crescita da un qualche fattore ambientale, ad esempio la luce o l'umidità, che costituisce il fattore limitante. In questo modello si assume che le abbondanze delle specie siano proporzionali all'ammontare di risorse che utilizzano. Questo pattern si riscontra in ambienti estremi, poveri di specie o negli stadi giovanili di una successione.

6.3.2.3 Serie logaritmica

La serie logaritmica si trova collegata strettamente collegato alla serie geometrica. La serie logaritmica può essere considerata come l'espressione statistica di un processo di pre-conquista di nicchia che avviene in intervalli non più regolari, come nella serie geometrica, ma casuali. Anche questa distribuzione, caratterizzata da un basso numero di specie abbondanti e da un elevato numero di specie a bassa numerosità, è più applicabile in situazioni in cui uno o pochi fattori dominano l'ecologia della comunità. La distribuzione di una serie logaritmica è data dalla seguente espressione:

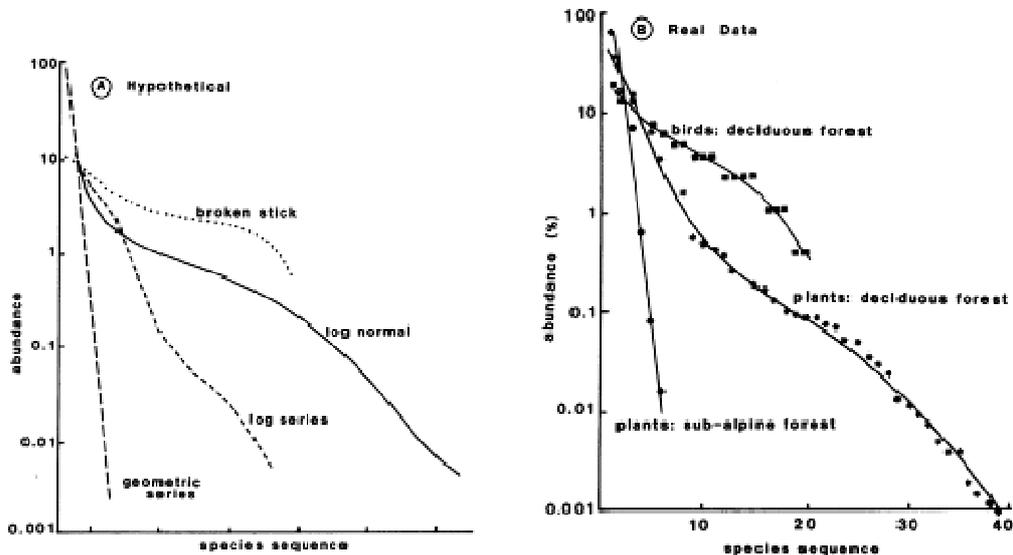
$$N = \alpha \cdot \ln\left(1 + \frac{N}{\alpha}\right)$$

dove α = indice di diversità ed N = totalità degli individui.

6.3.2.4 Modello di MacArthur

Il modello si chiama anche broken-stick (modello del bastoncino spezzato) e rappresenta una distribuzione uniforme che in genere si forma con una comunità costituita da poche specie tassonomicamente simili in competizione tra loro in un habitat relativamente ristretto. Se la comunità è soggetta a qualche particolare fattore ecologico e le specie, arrivate contemporaneamente, competono per l'utilizzo di quella risorsa, è probabile che le loro abbondanze si distribuiscano secondo quelle predette da questo modello rispecchiando così la proporzione di risorsa che sono riuscite ad accaparrarsi. Il modello paragona la risorsa a un bastoncino (*stick*) che è spezzato (*broken*) all'atto della conquista in maniera simultanea da un certo numero di specie; le parti spezzate del bastoncino saranno pressoché uguali tra loro poiché nessuna specie ha avuto il tempo né la forza di conquistarsi una porzione più grande. Le lunghezze dei segmenti sono proporzionali all'ampiezza delle nicchie e quindi alle abbondanze relative di ciascuna specie. Il modello si è adattato bene a comunità con specie in equilibrio piuttosto stabile, caratterizzate nella loro morfologia da grandi dimensioni e nella loro fisiologia da grandi cicli vitali. Questo modello è più adatto per rappresentare comunità del regno animale poiché in quelle vegetali tende a sottostimare le specie abbondanti e a sovrastimare quelle meno rappresentate.

Figura 6.1 - Modelli di distribuzione dell'abbondanza relativa



A) forma tipica dei quattro modelli teorici di distribuzione dell'abbondanza; B) esempi di adattamento di dati reali ad alcuni modelli; (da Magurran, 1988, modificata).

La figura 6.1 mostra la forma delle quattro distribuzioni teoriche. Si può osservare come i quattro modelli evidenzino situazioni con ricchezza specifica ridotta in cui pochissime sono le specie dominanti (*serie geometrica*), situazioni in cui, incrementando il numero di specie, si fanno più comuni via via quelle di media abbondanza (*serie logaritmica* e *modello log-normale*) e infine situazioni in cui le specie assumono la maggiore equidistribuzione possibile in natura (*modello broken-stick*). La lettura di un grafico di questo tipo permette quindi di trarre delle indicazioni immediate sulle due componenti della diversità, ricchezza ed equitabilità, relative alle comunità esaminate e offre anche la possibilità di confrontare le distribuzioni tra più comunità.

6.3.3 INDICI DI ABBONDANZA RELATIVA

Gli indici di abbondanza relativa o di diversità propriamente detti riuniscono in un'unica misura il numero delle specie e la relativa abbondanza.

6.3.3.1 Indice di diversità

L'indice Shannon (1948) è il più noto indice di diversità e si calcola:

$$H = \sum p_i \cdot \ln p_i$$

dove $p_i = n_i/N$ = frequenza degli individui di ogni specie sul totale

n_i = numero di individui della specie i -esima

N = totale degli individui campionati.

L'indice oscilla tra 1,5 e 3,5 e raramente eccede il valore di 4,5. La praticità dell'indice di Shannon è dovuta al fatto che si presta alle applicazioni di statistiche parametriche per il confronto della biodiversità su diversi campioni. L'indice richiederebbe un campionamento casuale di una popolazione infinitamente ampia e che tutte le specie siano comprese nel campione.

6.3.3.2 Indice di uniformità

L'indice di uniformità Evenness, detto anche di regolarità, di equitabilità di uniformità o di equiripartizione, è il grado di omogeneità col quale gli individui sono distribuiti nelle varie specie che compongono una comunità: è massimo quando tutte le specie sono presenti con la stessa numerosità di individui, ha invece valori bassi quando ci sia una sola specie abbondante e numerose specie rare. L'indice rende conto dunque di quanto la diversità sia dovuta a un equilibrato rapporto tra le specie, ed è calcolato come rapporto

$$E = \frac{H'}{H_{\max}} = \frac{H'}{\ln S}$$

dove H' è l'indice di Shannon diviso per quello calcolato per una situazione teorica (H_{\max}) dove tutte le unità sistematiche hanno lo stesso numero d'individui

S il numero delle specie.

Similarmente, l'indice di equitabilità di Pielou (1966) si ottiene sostituendo $\ln S$ con $\log_2 S$ e si scriverà:

$$J = \frac{H'}{\log_2 S}$$

6.3.3.3 Indice di dominanza

L'indice di Simpson (1949) detto anche indice di dominanza. Dà maggior peso all'abbondanza delle specie più rappresentate nella comunità piuttosto che alla ricchezza delle specie è dato dalla seguente espressione:

$$D = \sum \left[\frac{n_i(n_i - 1)}{N(N - 1)} \right]$$

dove n_i è il numero d'individui della specie- i esima

N il totale degli individui campionati.

Al crescere della diversità il valore di D diminuisce e per questo motivo si preferisce esprimere la diversità come $1-D$ o $1/D$. E' stato osservato che, quando le abbondanze sono descrivibili con una distribuzione logaritmica, l'indice di Simpson è poco sensibile, mentre per le distribuzioni uniformi come la *broken stick* aumenta velocemente all'aumentare della diversità ovvero diminuisce se si considera il termine $1/D$. A volte conviene sostituire l'indice di Simpson con quello di Berger-Parker più semplice e immediato e definito dalla seguente relazione:

$$d = \frac{N_{i-\max}}{N}$$

dove $N_{i-\max}$ = numero d'individui della specie i esima più abbondante

N = numero totale d'individui del campione.

L'indice è indipendente dal numero delle specie, ma è influenzato dalle dimensioni del campione. Anche in questo caso è preferibile considerare il reciproco del valore calcolato, $1/d$ l'aumento del quale è relazionata a una crescente diversità e riduzione della dominanza

6.3.3.4 Indici di somiglianza

Questi indici non rientrano nelle misure di biodiversità, ma si prestano al confronto tra due siti. Uno degli indici più usati è quello di Sørensen (1957):

$$C_s = \frac{2j}{(a+b)}$$

dove j è il numero delle specie che sono in comune tra i due siti,

a e b sono rispettivamente i numeri delle specie presenti nei due siti.

L'indice è uguale a uno in caso di completa similarità o a zero quando vi è totale dissimilarità. Nel caso si volesse tener conto dell'abbondanza relativa delle specie, la versione alternativa è data da

$$C_N = \frac{2jN}{(aN + bN)}$$

dove aN e bN sono rispettivamente i numeri d'individui presenti nei due siti,

jN la somma delle abbondanze.

Similarmente Jaccard (1901) propone un altro indice che può essere utilizzato in alternativa a quello di Sørensen.

$$C_J = \frac{j}{(a+b-j)}$$

Questi indici possono essere disposti in matrici che possono essere utilizzate per analisi multivariata, per analisi fattoriale, delle corrispondenze, o dei cluster.

6.3.4 SCELTA DELL'INDICE

Tra i molti indici descritti si pone il quesito quale sia il più idoneo scegliere per misurare la biodiversità. Non vi è dubbio che per essere utili gli indici devono essere in grado di evidenziare differenze benché minime tra siti diversi e poiché gli indici sono spesso tra loro correlati molto spesso si sceglie in base alla semplicità di calcolo o per adeguarsi ad approcci standard. Purtroppo non esiste una rigorosa metodologia di scelta degli indici da adottare a specifici casi, tanto è vero che Southwood (1978) così si esprimeva “.....non ci sono indici universalmente migliori degli altri, mentre esistono ricche opportunità per un loro uso inadeguato”. Nella tabella 6.2 sono riassunte alcune caratteristiche di alcuni indici e metodi che possono essere accolti come linee guida per gli studi di biodiversità.

Tabella 6.2 - Principali indici e metodologie di approccio per lo studio della biodiversità

Indici	Capacità discriminante	Sensibilità alla dimensione del campione	Componenti predominanti	Calcolo	Utilizzo
Serie logaritmiche	Buona	Bassa	Abbondanza	Intermedio	Frequente
Log-normale	Buona	Moderata	Abbondanza	Complesso	Poco usato
S (abbond. della specie)	Buona	Alta	Abbondanza	Semplice	Frequente
Margalef	Buona	Buona	Abbondanza	Semplice	Poco usato
Shannon	Media	Media	Abbondanza	Intermedio	Frequente
Simpson	Media	Bassa	Dominanza	Intermedio	Frequente
Berger-Parker	Scarsa	Bassa	Dominanza	Semplice	Poco usato
Evenness (Shannon)	Scarsa	Media	Uniformità	Semplice	Poco usato

(da Magurran, 1988 modificata)

6.4 METALLI PESANTI E BIODIVERSITÀ

I metalli pesanti agiscono nel suolo come fattori di selezione poiché l'equilibrio tra i membri di una comunità potrà essere alterato per la sopravvivenza delle specie più resistenti ai metalli pesanti e l'estinzione di quelle più sensibili. Da qui ne conseguono variazioni del numero delle specie e della loro relativa abbondanza che si traducono in variazione della biodiversità. Come conseguenza, questa variazione della biodiversità può essere acquisita come indicatore della quantità di elementi inquinanti (metalli) presenti in un ecosistema. La necessità di una corretta valutazione ambientale che considerasse l'effetto degli inquinanti negli ecosistemi ha dato notevole impulso allo studio e alla valutazione della biodiversità. Gli studi hanno interessato la biodiversità degli ecosistemi acquatici (Monteiro et al. 1995; Gyedu-Ababio et al. 1999; Sharma et al. 2000) delle comunità di microrganismi (Kandeler et al. 1996; Müller et al. 2002; Yao et al. 2006) e della vegetazione e fauna del suolo (Urcelai et al. 2000; Nahmani and Lavelle 2002;

Kabata-Pendias 2001; Freitas et al. 2004; Hooper et al. 2005). In tutti questi casi è sempre stata osservata una diminuzione della biodiversità in misura inversamente proporzionale ai livelli di inquinamento presente nell'ecosistema. Per quanto riguarda gli effetti dei metalli pesanti sulla ricchezza delle specie vegetali e su quelli riguardanti la biodiversità, la letteratura è assai scarsa. Qualche anno fa è stato riportato che in suoli minerari, dove la presenza di metalli pesanti è molto elevata la biodiversità sia sensibilmente ridotta (Edwards 2002) ed è stata riscontrata una caduta considerevole dell'indice di Shannon accompagnata anche da una diminuzione della ricchezza delle specie. Recentemente in suoli minerari della Sierra di Guadarrama Madrid, Spagna contenenti 1,130 ppm di Zn, 888 ppm di Cu, 618 ppm di Pb and 17 ppm di Cd, è stato osservato che il numero delle graminacee, delle leguminose e delle composite erano sensibilmente ridotte mentre altre specie e in particolare quelle ruderali lo erano in misura minore. Questo è dovuto ad una maggiore resistenza di queste piante agli stress ambientali (Lambers 2008). Inoltre era stato osservato che il maggior effetto sulla caduta della biodiversità era dovuto allo zinco ed, in minor misura, al cadmio ed al rame (Hernández and Pastor 2008). In alcuni suoli della Malesia contaminati da arsenico e metalli pesanti il numero di piante era di 145,5 e 194,1 per m² rispettivamente per il sito contaminato e il controllo. L'indice di Shannon, di Evenness e di Simpson erano rispettivamente di 1,583, 0,207 e 0,014 nel sito contaminato mentre nell'area controllo gli equivalenti valori erano 1,957, 0,256 e 0,027 (Mohamed F et al. 2006). Successivi studi hanno evidenziato correlazioni negative tra la caduta del valore degli indici di biodiversità in specie vegetali e l'aumento della concentrazione di piombo, zinco e cadmio (Vidic et al. 2006) ed ancora che al diminuire della concentrazione di rame e zinco presenti nella frazione superficiale (15 cm) di suoli minerari, la biodiversità aumentava (Bagatto and Shorthouse, 1999). Tutti questi studi hanno dimostrato un effetto negativo dei metalli pesanti sulla biodiversità della vegetazione che viene più o meno alterata dal tipo di metallo pesante, dalla sua biodisponibilità ed anche dalle caratteristiche chimico-fisiche del terreno. Paralleli riscontri si osservano nelle comunità microbiche la cui biodiversità diminuisce in presenza di metalli pesanti. Alcuni esperimenti realizzati con otto suoli del nuovo Galles in Australia hanno evidenziato che l'aggiunta di rame a concentrazione crescente diminuiva la biodiversità microbica dei suoli. Questa riduzione era mitigata dalla presenza di elevate concentrazioni di carbonio organico e dagli alti contenuti di argilla presenti nel suolo (Banu et al. 2004). Altri metalli pesanti erano responsabili della diminuzione di biodiversità: quantità tossiche di rame riducevano sensibilmente l'indice di Shannon (Yao et al. 2006), analogamente il nichel presente in suoli contenenti serpentino (Mengoni 2004), il mercurio presente in suoli contaminati (Muller et al. 2002). Risultati del tutto analoghi erano stati riscontrati con zinco, cadmio, cobalto, cromo, (Kandeler 1996, Hafez 2008).

In linea generale la presenza di metalli pesanti nel suolo provoca una complessiva diminuzione della biodiversità che può essere più o meno intensa in relazione alle caratteristiche proprie del suolo non solo in termini chimico fisici, ma anche quelle di natura relazionale come le cenobiosi e le complesse relazioni esistenti nella rizosfera che svolgono un ruolo importante ma poco conosciuto per il mantenimento e stabilizzazione sia della biodiversità sia dell'ecosistema (Congiu, 2010).

7 ASPETTI LEGISLATIVI

7.1 PREMESSA

L'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (APAT) istituita nel 1999 svolge compiti ed attività tecnico-scientifiche di interesse nazionale per la protezione dell'ambiente, per la tutela delle risorse idriche e della difesa del suolo. L'APAT ha definito "sito inquinato" l'area nella quale viene accertata un'alterazione delle caratteristiche qualitative dei terreni, delle acque superficiali e sotterranee, le cui concentrazioni superano quelle imposte dalla normativa. La dispersione nell'ambiente di metalli pesanti e di altri componenti inquinanti è aumentata significativamente a partire dall'avvio della rivoluzione industriale e continua ad aumentare su scala mondiale (Bergback e Lohm, 1997). Oggi ci si trova a dover affrontare il problema delle aree contaminate da attività sviluppatesi durante l'età industriale; fin dall'inizio della rivoluzione industriale la gestione dei rifiuti veniva condotta soltanto seguendo il metodo "out of sight, out of mind" ed era abitudine nascondere scorie e rifiuti, quasi sempre interrando per poi dimenticarsene. Il rinvenimento di terreni contenenti rifiuti e sostanze, a volte anche tossiche, ha aumentato negli ultimi anni il timore per le conseguenze ambientali dei residui delle attività svolte nei decenni passati. I governi dei Paesi più avanzati stanno attuando provvedimenti convergenti basati sui principi di prevenzione e riduzione dell'inquinamento (Zerbi e Marchiol, 2004). La caratterizzazione di un sito contaminato avviene tramite una serie di indagini: sondaggi ed analisi piezometriche per definire l'assetto geologico ed idrogeologico, analisi chimico fisiche per la valutazione quali quantitativa degli inquinanti, analisi vegetazionali, analisi microbiche e della pedofauna per stimare l'impatto degli inquinanti sui biota e molte altre per le quali esiste un corpo normativo assai imponente il cui scopo principale è quello di sviluppare un modello revisionale del sito al fine di stimare, in scala temporale, la sua eventuale e potenziale pericolosità per l'ambiente circostante.

7.2 NORMATIVA INTERNAZIONALE

Le prime normative per la tutela ambientale e la bonifica dei siti inquinati risalgono alla seconda metà degli anni '70 a seguito di una serie di gravi incidenti industriali avvenuti negli Stati Uniti che hanno determinato il rilascio di notevoli quantità di inquinanti. Nel 1978 a Love Canal negli USA si è verificato un grave incidente: gli abitanti di quella cittadina, costruita su terreni utilizzati come siti di smaltimento, furono soggetti a numerose malattie per effetto della tossicità dei composti inquinanti presenti nei materiali scaricati. Questa vicenda ha dato inizio alla promulgazione di una serie di norme note con il nome di *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* chiamato più brevemente *Superfund*. Con l'attivazione di tale provvedimento è stato istituito dalle industrie ed aziende produttrici di rifiuti speciali un fondo finanziato destinato alle opere di bonifica. Il *Superfund* può essere considerato come il riferimento della maggior parte delle normative ambientali nei paesi avanzati alle quali si è adeguata anche l'Italia

7.3 NORMATIVA EUROPEA

L'*acquis* comunitario, pur contemplando disposizioni in materia di difesa del suolo, non dispone di una normativa comunitaria specifica in materia. A seguito di tale considerazione segue la proposta di direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio, che intende istituire un quadro per la protezione del suolo con modifiche alla direttiva 2004/35/CE, relativa al danno ambientale. La proposta è finalizzata, pertanto, a colmare questa lacuna e ad istituire una strategia comune per la protezione e l'utilizzo sostenibile del suolo, basata su una serie di principi quali: l'integrazione delle problematiche del suolo in altre politiche; la conservazione delle funzioni del suolo nell'ambito di un suo utilizzo sostenibile; la prevenzione delle minacce che incombono sul suolo e la mitigazione dei loro effetti, nonché il ripristino dei suoli degradati ad un livello di funzionalità tale da essere almeno compatibile con l'utilizzo attuale e l'utilizzo futuro approvato di questa risorsa. La decisione n. 1600/2002/CE che istituisce il sesto programma comunitario di azione in materia di ambiente prevede, tra i suoi obiettivi, la tutela delle risorse naturali e l'incentivo ad un utilizzo sostenibile del suolo. In quel contesto la Comunità si è impegnata ad adottare una strategia tematica per la protezione del suolo al fine di arrestarne il degrado e invertire le tendenze in atto. La legislazione proposta, finalizzata a proteggere il suolo e a conservarne la capacità di svolgere le funzioni ambientali, socioeconomiche e culturali che offre, è perfettamente compatibile con gli obiettivi di cui all'articolo 174 del trattato CE e tiene conto della varietà di

situazioni che caratterizza le diverse regioni della Comunità. Il testo è fondato sui principi della precauzione e dell'azione preventiva, sul principio della correzione, in via prioritaria alla fonte, dei danni causati all'ambiente e sul principio "chi inquina paga". Infine, si è basato su un'analisi dei potenziali costi e benefici di un intervento o di un mancato intervento e sul rispetto dello sviluppo socioeconomico della Comunità nel suo complesso e sullo sviluppo equilibrato delle singole regioni che la compongono. La base giuridica delle disposizioni della proposta di direttiva attengono alla tutela dell'ambiente e pertanto è l'articolo 175, paragrafo 1, del trattato CE. Finora, senza l'intervento comunitario, solo nove Stati membri dispongono di una legislazione specifica in materia di difesa del suolo, mentre gli altri si affidano alle disposizioni di conservazione del suolo previste da politiche di altri settori. In Germania e Olanda le norme dedicate alla protezione del suolo coincidono con le normative che vengono messe in atto per l'esecuzione di bonifica dei siti contaminati; in Italia, Austria, Belgio, e Regno Unito seguono una propria legislazione; in altri paesi come Norvegia, Finlandia e Danimarca vi sono norme che coprono la protezione del suolo attraverso provvedimenti relativi alla salvaguardia dell'ambiente, alla prevenzione dell'inquinamento, alle attività produttive e all'uso del territorio.

Riguardo la tematica relativa alla decontaminazione dei suoli, gli Stati membri dovrebbero adoperarsi affinché, i siti contaminati inseriti nei rispettivi inventari nazionali, siano sottoposti a interventi di bonifica. La stessa proposta identifica la bonifica come interventi sul suolo finalizzati ad eliminare, controllare, contenere o ridurre i contaminanti presenti in modo che il sito contaminato non rappresenti più un rischio significativo per la salute umana o per l'ambiente (Proposta di Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio, Bruxelles, 2006).

7.4 NORMATIVA NAZIONALE

In Italia sono state emanate in questi ultimi anni una serie di normative in materia di acque, rifiuti, aria ed una legislazione specifica sui siti inquinati. Il decreto legislativo 152/99, integrato da quello del 258/00, rappresenta la normativa quadro in materia di *acque*, che recepisce le direttive europee 91/271, 91/676 e 2000/60/CE, e riordina il complesso di tutte le disposizioni in materia di inquinamento dei corpi d'acqua. La normativa prevede di arrestare o eliminare gradualmente gli scarichi, le emissioni e le perdite delle sostanze pericolose nell'arco di venti anni. La normativa in materia di gestione dei *rifiuti* è riportata nel decreto legislativo 22/97 noto come "Decreto Ronchi" che accoglie le direttive europee 91/156/CE, 91/689/CE e 94/62/CE. Con il D.P.R. n. 203 del 1988 viene emanata la legge quadro in materia di *qualità dell'aria* in relazione a specifici agenti inquinanti e per il controllo delle emissioni prodotte da impianti industriali e da impianti termici inseriti in un ciclo di produzione industriale. Il D.P.R. è stato integrato con Regolamenti e Decreti attuativi; il più importante tra essi è il D.M. 12 Luglio 1990, che definisce le linee guida per il contenimento delle emissioni di sostanze inquinanti dagli impianti industriali e fissa i valori minimi, in taluni casi anche in relazione alla tipologia di attività. Tali valori sono indicati per concentrazioni, per la qualità di flusso di massa e per il fattore di emissione. A complemento del D.P.R. 203/88 è intervenuta la normativa sull'inquinamento atmosferico generato dagli impianti per l'incenerimento dei rifiuti con i D.M. 503/97 e D.M. 124/00, che riguardano rispettivamente le emissioni provocate da incenerimento di rifiuti urbani e speciali, e le emissioni da incenerimento di rifiuti pericolosi. Limiti più restrittivi ai fumi dei grandi impianti di combustione e riduzioni a tutte le emissioni in atmosfera di biossido di zolfo, ossidi di azoto, composti organici volatili e ammoniacale, sono previsti da due nuove direttive europee, la 2001/80/CE e la 2001/81/CE, che sono state poste in vigore a partire dal 27 novembre 2002.

La legge 426/98 sui "Nuovi interventi in campo ambientale" fa riferimento all'articolo 18 della legge 22/97, individuando un primo gruppo di Siti Inquinati di interesse nazionale e fra questi risulta presente anche Porto Marghera. La legge predispone inoltre un Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino Ambientale dei Siti Inquinati, nel quale si propone di individuare "gli interventi prioritari, i soggetti beneficiari, i criteri di finanziamento dei singoli interventi e le modalità di trasferimento delle risorse". Il Programma è stato emanato con D.M. n. 468 del 18 Settembre 2001 e pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale del 16 Gennaio 2002; in esso, oltre allo schema di assegnazione delle risorse disponibili per la bonifica, messa in sicurezza e ripristino ambientale sono contenute anche schede descrittive dei singoli siti interessati dal Programma stesso. Il D.M. 471/99 è stato emanato in attuazione dell'articolo 17 del decreto legislativo 22/97 ed è un Regolamento recante criteri, procedure, modalità per la messa in sicurezza e il ripristino ambientale dei siti inquinati.

Attualmente la legislazione in vigore fa riferimento ai decreti legislativi 133/2005 e 152/2006. Il decreto legislativo 133/2005 stabilisce i limiti di emissione per gli impianti di incenerimento dei rifiuti. Il decreto legislativo 152/2006 stabilisce i limiti di emissione negli scarichi idrici, i limiti generali di accettabilità delle emissioni in atmosfera, i limiti di emissione in atmosfera per specifiche tipologie di impianti, i limiti per i composti organici volatili ed i valori di concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee.

All'interno della parte quarta, Titolo V (artt. 239-253), del D.Lgs. n.152/06 sono contenute le disposizioni in materia di bonifiche; esse sono atte alla *riduzione delle concentrazioni di sostanze inquinanti, in armonia con i principi e le norme comunitari, con particolare riferimento al principio "chi inquina paga"*. Rispetto alla legge previgente in Italia (art. 17 D.Lgs. n. 22 del 5 febbraio 1997, e D.M. n. 471 del 1999), le norme attualmente in vigore, contenute nel

Testo Unico Ambientale, abbandonano il sistema *tabellare* prevedendo, in sostituzione, una procedura di *screening* iniziale per stabilire se la bonifica sia o no necessaria. È una delle parti del d.lgs. n. 152/2006 i cui contenuti risultano maggiormente innovativi rispetto alla normativa precedente, novità, peraltro, chiaramente indicate dalla legge di delega (art. 1, comma 9, lett. a), della legge n. 308/2004):

- introdurre differenti previsioni a seconda che le contaminazioni riguardino siti con attività produttive in esercizio ovvero siti dismessi
- prevedere che gli obiettivi di qualità ambientale dei suoli, dei sottosuoli e delle acque sotterranee dei siti inquinati, che devono essere conseguiti con la bonifica, vengano definiti attraverso la valutazione dei rischi sanitari e ambientali connessi agli usi previsti dei siti stessi, tenendo conto dell'approccio tabellare.

Al tradizionale approccio tabellare (individuazione dei valori di concentrazione limite accettabili per le sostanze inquinanti presenti nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee superati i quali era necessario procedere alla decontaminazione) il d.lgs. n. 152/2006 sostituisce l'*Analisi di Rischio Sito Specifica* come strumento per la definizione degli obiettivi di bonifica. Il Titolo V è corredato da cinque allegati che sostituiscono gli allegati al citato D.M. n. 471/1999, che pertanto risulta completamente abrogato.

In caso di evento accidentale che provochi inquinamento o nel caso di ritrovamento di contaminazione storica, che sia ancora in grado di aggravare la situazione esistente, il responsabile, dopo aver effettuato immediata comunicazione alle Autorità, realizza le dovute misure di prevenzione necessarie per evitare che la contaminazione si diffonda. Successivamente si adopera per la messa in atto dell'indagine ambientale preliminare al fine di verificare il superamento dei *Valori di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC)*, indicati in una tabella allegata al decreto. Nel caso di superamento di tali valori il sito viene definito come *potenzialmente* inquinato e il responsabile sarà costretto a procedere nuovamente presentando un progetto di caratterizzazione dell'area; dopo aver eseguito una seconda indagine ambientale, egli deve presentare lo studio di *Analisi di Rischio Sito Specifica* con l'indicazione dei *Valori di Concentrazione Soglia di Rischio (CSR)*, che per quel particolare sito non possono essere superati. Se non si verifica tale superamento il procedimento può esser ritenuto concluso; in caso contrario, l'area sarà interessata da una procedura di bonifica.

A livello Nazionale sono stati individuati i siti d'interesse nazionale (SIN); si tratta di aree del territorio italiano definite in relazione alle caratteristiche del sito, alle quantità e pericolosità degli inquinanti presenti, all'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico e di pregiudizio per i beni culturali ed ambientali. I SIN sono individuati e perimetrati con Decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, d'intesa con le regioni interessate e si differenziano da altri siti contaminati perché la loro procedura di bonifica è di pertinenza del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, che può avvalersi anche dell'APAT, delle ARPA, dell'ISS ed altri soggetti. In tabella 7.1 sono riportati i Riferimenti normativi per i Siti d'interesse Nazionale (SIN) che riguardano le norme d'individuazione e la loro perimetrazione come definito nell'ultimo aggiornamento reso disponibile da APAT datato agosto 2006.

Oltre ai SIN è stata realizzata l'anagrafe dei siti contaminati che sono numerosissimi, circa 15.000. Si tratta di un documento predisposto dalle regioni e dalle province autonome che contiene l'elenco dei siti sottoposti ad intervento di bonifica per i quali sono previsti il ripristino ambientale e gli interventi realizzati nei siti medesimi, l'individuazione dei soggetti cui compete la bonifica, gli enti pubblici di cui la regione intende avvalersi in caso d'inadempienza dei soggetti obbligati ai fini dell'esecuzione d'ufficio. In merito all'anagrafe dei SIN, nel 2001 nell'ambito del Tavolo di consultazione ANPA-Regioni-ARPA-APPA è stato redatto il documento "Criteri per la predisposizione dell'Anagrafe dei Siti da Bonificare, ex D.M. Ambiente n. 471, del 25.10.1999".

Tabella 7.1 - Riferimenti normativi per i Siti d'interesse Nazionale (SIN)

Sito	Regione	Legge istitutiva	Norma di perimetrazione
1 Venezia (Porto Marghera)	Veneto	L. 426/98	Decreto 23 febbraio 2000 (G.U. 3/3/00)
2 Napoli Orientale	Campania	L. 426/98	Decreto 29 dicembre 1999 (G.U. 8/3/00)
3 Gela	Sicilia	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 23/2/00)
4 Priolo	Sicilia	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 23/2/00)
5 Manfredonia	Puglia	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 26/2/00)
6 Brindisi	Puglia	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 22/2/00)
7 Taranto	Puglia	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 24/2/00)
8 Cengio e Saliceto	Liguria- Piemonte	L. 426/98	Decreto 20 ottobre 1999 (G.U. 28/12/99)
9 Piombino	Toscana	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 25/2/00)
10 Massa e Carrara	Toscana	L. 426/98	Decreto 21 dicembre 1999 (G.U. 1/2/00)
11 Casal Monferrato	Piemonte	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 22/2/00) Decreto 31 gennaio 2006 (G.U. 5/4/2006)
12 Litorale Domizio Flegreo ed Agro Aversano	Campania	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 29/5/01)
13 Pitelli	Liguria	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 24/2/01)
14 Balangero	Piemonte	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 19/2/01)
15 Pieve Vergonte	Piemonte	L. 426/98	Decreto 10 gennaio 2000 (G.U. 25/2/01)
16 Sesto San Giovanni	Lombardia	L. 388/00	Decreto 31 agosto 2001(G.U. 26/10/01)
17 Napoli Bagnoli - Coroglio	Campania	L. 388/00	Decreto 31 agosto 2001(G.U. 26/10/01)
18 Pioltello e Rodano	Lombardia	L. 388/00	Decreto 31 agosto 2001(G.U. 29/10/01)
19 Fiumi Saline e Alento	Abruzzo	D.M. 468/01	Decreto 3 marzo 2003 (G.U. 27/5/03)
20 Tito	Basilicata	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 2/10/02)
21 Crotone – Cassano - Cerchiara	Calabria	D.M. 468/01	Decreto 26 novembre 2002 (G.U. 22/1/03)
22 Sassuolo – Scandiano	Emilia Romagna	D.M. 468/01	Decreto 26 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
23 Fidenza	Emilia Romagna	D.M. 468/01	Decreto 16 ottobre 2002 (G.U. 6/12/02)
24 Trieste	Friuli Venezia Giulia	D.M. 468/01	Decreto 24 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
25 Laguna di Grado e Marano	Friuli Venezia Giulia	D.M. 468/01	Decreto 24 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
26 Frosinone	Lazio	D.M. 468/01	Decreto 2 dicembre 2002 (G.U. 7/3/03)
27 Cogoletto – Stoppani	Liguria	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 1/10/02)
28 Cerro al Lambro	Lombardia	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 5/10/02)
	Regione	Legge istitutiva	Norma di perimetrazione
29 Milano – Bovisa	Lombardia	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 3/10/02)
30 Basso bacino del fiume Chienti	Marche	D.M. 468/01	Decreto 26 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
31 Campobasso – Guglionesi II	Molise	D.M. 468/01	Decreto 16 dicembre 2002 (G.U. 5/12/02)
32 Basse di Stura – Torino	Piemonte	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 4/10/02)
33 Bari – Fibronit	Puglia	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 1/10/02)
34 Sulcis – Inglesiente – Guspinese	Sardegna	D.M. 468/01	Decreto 12 marzo 2003 (G.U. 27/5/03)
35 Biancavilla	Sicilia	D.M. 468/01	Decreto 18 luglio 2002 (G.U. 2/10/02)
36 Livorno	Toscana	D.M. 468/01	Decreto 24 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
37 Terni – Papigno	Umbria	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 5/10/02)
38 Emarese	Valle d'Aosta	D.M. 468/01	Decreto 26 novembre 2002 (G.U. 25/1/03)
39 Mardimago - Ceregnano	Veneto	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 30/09/02)

40	Bolzano	Provincia autonoma Bolzano	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 4/10/02)
41	Trento nord	Provincia autonoma Trento	D.M. 468/01	Decreto 8 luglio 2002 (G.U. 3/10/02)
42	Brescia – Caffaro	Lombardia	L. 179/02	Decreto 24 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
43	Broni	Lombardia	L. 179/02	Decreto 26 novembre 2002 (G.U. 9/1/03)
44	Falconara Marittima	Marche	L. 179/02	Decreto 26 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
45	Serravalle Scrivia	Piemonte	L. 179/02	Decreto 7 febbraio 2003 (G.U. 12/4/03)
46	Laghi di Mantova e Polo Chimico	Lombardia	L. 179/02	Decreto 7 febbraio 2003 (G.U. 12/4/03)
47	Orbetello	Toscana	L. 179/02	Decreto 2 dicembre 2002 (G.U. 27/3/03)
48	Aree del litorale vesuviano	Campania	L. 179/02	Decreto 27 dicembre 2004 (G.U. 7/4/05)
49	Aree industriali di Porto Torres	Sardegna	L. 179/02	Decreto 7 febbraio 2003 (G.U. 23/4/03) Decreto 3 agosto 2005 (G.U. 27/5/03)
50	Aree industriali della val Basento	Basilicata	L. 179/02	Decreto 26 febbraio 2003 (G.U. 27/5/03)
51	Bacino idrografico del fiume Sarno	Campania	L. 266/05	In corso
52	Milazzo	Sicilia	L. 266/05	In corso
53	Bacino idrografico del fiume Sacco	Lazio	L. 266/05	In corso
54	Discarica Le Strillaie	Toscana	D.Lgs. 152/06	In corso

Tratto da APAT, ultimo aggiornamento disponibile: agosto 2006

PRIMA PARTE

8 SCOPO DEL LAVORO

Lo studio propone un confronto fitopedologico fra siti a differente livello di contaminazione di metalli pesanti situati nei dintorni della zona industriale di Porto Marghera (VE). Per lo svolgimento delle indagini e la loro reiterazione si prevede un impegno temporale di alcuni anni al fine di fornire risultati quanto possibile esenti da variazioni casuali. La ricerca si articolerà in più fasi che si svilupperanno secondo il seguente cronogramma generale.

Preliminarmente saranno esaminati e studiati i lavori svolti in passato, utilizzando, ad esempio, le numerose notizie presenti nel “Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera” che consentiranno di individuare preliminarmente i siti specifici per alcuni tipi di inquinanti. Dopo averne identificato i siti putativi si procederà alla fase esecutiva con sopralluoghi per la raccolta di campioni di suolo e di vegetazione e per i rilievi floristici seguendo la metodologia fitosociologica.

Verrà stimato il livello di biodiversità; questo permetterà di valutare l'effetto congiunto del suolo e degli inquinanti sulle comunità vegetali e costituirà il primo passo per identificare eventuali specie resistenti e/o tolleranti. Una volta individuate le piante più rappresentative del sito si procederà alla loro mineralizzazione ed alla quantificazione dei metalli pesanti presenti nei differenti tessuti. Il monitoraggio delle comunità vegetali presenti nei siti verrà reiterato per due anni e per tre volte all'anno: primavera, estate e autunno.

Sui campioni di suolo raccolti secondo le correnti metodologie, saranno effettuate le analisi chimico-fisiche del suolo quali il pH, la granulometria, la capacità di scambio cationico, le basi scambiabili, la sostanza organica e la biodisponibilità degli inquinanti presenti.

Verranno identificati e dosati i metalli pesanti presenti nei siti per un loro confronto con i valori soglia previsti dalla normativa in ambito residenziale ed industriale al fine di identificare gli elementi presenti a concentrazioni non tollerabili. Sarà valutata la sitospecificità dell'inquinamento per una più precisa e puntuale caratterizzazione dei siti utilizzando l'analisi statistica multivariata dei componenti principali riguardanti le distribuzioni dei metalli pesanti sia nei suoli inquinati e sia nella vegetazione. Sarà verificata l'esistenza di eventuali correlazioni tra la biodiversità vegetazionale e la presenza di inquinanti in relazione alle specifiche caratteristiche chimico-fisiche dei suoli. Infine verranno calcolati i livelli di traslocazione, di accumulo e i fattori di trasferimento dei metalli pesanti allo scopo di identificare le specie più abili alla rimozione dei metalli dal suolo.

La realizzazione delle previste attività consentirà di raggiungere alcune conoscenze sul comportamento di alcune specie vegetali che crescono e si sviluppano in siti con diversi livelli di inquinamento. La valutazione comparativa di queste specie permetterà di individuare quelle più adatte per la resistenza e per l'eventuale accumulo di metalli pesanti.

