

ALMA MATER STUDIORUM

UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente

**Capacità fitoestrattive della specie *Dittrichia viscosa* su suoli
derivanti da attività mineraria**

Tesi di laurea in Pedologia e Gestione del suolo

Relatore

Dott. Alessandro Buscaroli

Presentata da

Michela Menichetti

Correlatore

Dott. Denis Zannoni

Introduzione	1
Capitolo 1. Metalli pesanti	3
1.1 Cadmio.....	3
1.2 Nichel.....	5
1.3 Piombo.....	6
1.4 Rame.....	8
1.5 Zinco.....	9
Capitolo 2. Normativa e tecniche di bonifica	11
2.1 Tecniche di bonifica dei suoli.....	13
2.2 Trattamento chimico.....	14
2.3 Trattamento fisico.....	14
2.4 Trattamento termico.....	14
2.5 Trattamento biologico: <i>Bioremediation</i>	15
Capitolo 3. Phytoremediation	17
3.1 Tecniche fitorimediaio.....	18
3.1.1 Fitoestrazione.....	18
3.1.2 Fitostabilizzazione.....	19
3.1.3 Fitodegradazione.....	19
3.1.4 Rizodegradazione.....	20
3.1.5 Rizofiltrazione.....	20
3.1.6 Fitovolatilizzazione.....	21
3.2 Vantaggi e svantaggi.....	21
3.3. Destino delle piante.....	22

Capitolo 4. <i>Dittrichia viscosa</i> (Greuter)	23
Capitolo 5. Materiali e metodi	27
5.1 Aree di studio.....	28
5.1.1 Siti non minerari.....	28
5.1.2 Libiola (GE).....	30
5.1.2.1 Caratteristiche geologiche del sito.....	30
5.1.2.2 Sfruttamento minerario.....	30
5.1.3 Montevecchio (VS).....	31
5.1.3.1 Caratteristiche geologiche del sito.....	32
5.1.3.2 Sfruttamento minerario.....	32
5.2 Raccolta campioni di suolo e <i>Dittrichia viscosa</i>	34
5.3 Analisi campioni vegetali.....	37
5.3.1 Preparazione.....	37
5.3.2 Analisi FAAS e GFAAS.....	39
5.4 Analisi campioni di suolo.....	44
5.4.1 Preparazione per estrazioni in DTPA ed EDTA.....	45
5.4.2 Analisi FAAS e GFAAS.....	46
5.4.3 Preparazioni campioni e analisi concentrazioni totali.....	47
5.5 Metodi di analisi dati.....	48
Capitolo 6. Analisi dati	51
6.1 Dati concentrazioni totali.....	51
6.2 Dati estrazioni in DTPA ed EDTA	58
6.3 Dati relativi al materiale vegetale.....	61
6.4 Analisi statistiche.....	64

6.4.1 <i>Box plot</i>	64
6.4.2 Test di normalità e matrici di correlazione.....	75
6.5 Coefficiente di Bioconcentrazione (BCF).....	78
6.6 Fattore di Traslocazione (TF).....	81
Capitolo 7. Conclusioni	83
Bibliografia	87
Sitografia	96
Allegato I	97
Allegato II	98
Allegato III	99
Allegato IV	100
Allegato V	101
Allegato VI	102
Allegato VII	103
Allegato VIII	104
Allegato IX	105
Allegato X	106
Allegato XI	107
Allegato XII	108
Allegato XIII	109

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il mio relatore, il Dott. Alessandro Buscaroli, per avermi seguito ed aiutato e per la disponibilità che ha dimostrato alle mie continue ed incessanti domande.

Ringrazio il Dott. Denis Zannoni per la gentilezza e pazienza con cui mi ha aiutato durante le infinite ore di laboratorio passate insieme.

Vorrei ringraziare inoltre il Prof. Enrico Dinelli per i consigli e l'aiuto fornito durante le analisi svolte nel laboratorio BiGeA a Bologna.

Ringrazio Matteo per i grandi consigli e l'aiuto che mi ha fornito sempre e comunque con grande gentilezza e simpatia.

Ringrazio Roberto per avermi aiutato e consigliato, ma soprattutto per avermi sopportato.

Ringrazio le mie coinquiline, Ilaria e Claudia che con simpatia e ironia mi hanno sempre consolato nei momenti di sconforto.

Infine ringrazio la mia famiglia per il sostegno e per il continuo interesse che ha sempre dimostrato.

Introduzione

Le attività dell'uomo spesso mettono a dura prova le capacità di resilienza dell'ambiente, inquinando aria, acqua e suolo, e ciò si ripercuote non solo su queste matrici ma anche su altri aspetti come la catena alimentare, causando gravi danni alla salute degli organismi (uomo compreso) e generando inoltre pesanti conseguenze di natura economica. Impianti di distribuzione e depositi di carburanti, aree industriali e attività minerarie, tra gli altri, hanno segnato notevolmente il territorio, rendendo spesso necessari interventi di bonifica. Questi comprendono tutte quelle azioni atte a ridurre le concentrazioni di inquinanti al di sotto di valori soglia stabiliti dal D.lgs. 152 del 2006. Nel caso della matrice suolo, oggetto del presente studio, i limiti sono stabiliti in base alle destinazioni d'uso, siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale e siti ad uso commerciale e industriale.

Il suolo può essere definito come *“qualsiasi deposito sufficientemente spesso di materiale incoerente, minerale od organico, di pezzatura sufficientemente fine, posto alla superficie di pianeti o asteroidi, che abbia subito l'impatto dei fattori ambientali e che in conseguenza di ciò presenti evidenti tracce di alterazione”* (Certini e Ugolini, 2010). Il suolo differenzia durante la sua evoluzione una serie di strati lungo il suo profilo definiti orizzonti, questi hanno un andamento quasi parallelo rispetto alla superficie del suolo e si distinguono dagli orizzonti soprastanti e sottostanti poiché hanno caratteristiche distintive per struttura, pH, tessitura, colore, ecc. I fattori che determinano l'evoluzione e la formazione del suolo sono i fattori della pedogenesi: clima, organismi viventi, rilievo, tempo e litotipi. Il suolo rappresenta una risorsa non rinnovabile, garantisce sostegno per la vita delle piante ed è caratterizzato da una propria flora e fauna. Data la sua non rinnovabilità è importante tutelare questa risorsa e proteggerla dalle fonti di inquinamento che riducono e compromettono le sue funzioni. Le principali cause di inquinamento dei suoli sono: deposizione di rifiuti solidi, liquidi e gassosi, acque di scarico, rifiuti fitosanitari, idrocarburi, diossine, solventi organici, scorie radioattive e infine metalli pesanti, che saranno oggetto del presente studio. L'inquinamento da metalli pesanti è dovuto in molti casi ad una cattiva gestione delle attività industriali, minerarie e delle discariche; i contaminanti si accumulano nei livelli superficiali del suolo e, ad opera dell'infiltrazione delle acque meteoriche, penetrano negli strati più profondi, in molti casi, fino alla contaminazione delle falde acquifere. Le diverse tecniche di bonifica, solitamente molto onerose dal punto di vista economico, sono applicabili nei diversi siti a seconda del tipo di contaminazione presente

ma in alcuni casi la loro applicazione non restituisce solo esiti positivi, andando a creare a loro volta degli impatti notevoli sul territorio. Nel caso di aree molto vaste e con volumi ingenti di suolo, una valida alternativa alle ordinarie tecniche di bonifica è la *phytoremediation* che si colloca tra le nuove tecniche di intervento e si basa sull'utilizzo di organismi viventi, in tal caso piante, che permettano la degradazione, rimozione ed eliminazioni di sostanze inquinanti nei suoli, sedimenti o acque.

Lo scopo del presente studio è stato di analizzare le capacità della specie *Dittrichia viscosa* nell'accumulare cinque metalli pesanti, piombo (Pb), zinco (Zn), rame (Cu), nichel (Ni) e cadmio (Cd), particolarmente diffusi e pericolosi, al fine di valutare la sua possibile applicazione in interventi di *phytoremediation*.

Sono stati considerati due siti minerari, Montevecchio (VS) e Libiola (GE) e altri cinque siti come riferimento e confronto (siti non minerari). In ogni sito è stato campionato suolo rizosferico e campioni vegetali di *D. viscosa*, una specie erbacea ruderale, largamente diffusa e tollerante e, per tale motivo, comune in ambienti inquinati. Per valutare a quale livello della pianta vengono accumulati i metalli, questa è stata separata in radici, fusto e foglie che sono quindi state analizzate separatamente. Si è cercato di condurre uno studio in parallelo basato su una contaminazione controllata in laboratorio di *Dittrichia viscosa* ottenuta mediante riproduzione per talea, o per seme, ma ciò non è risultato possibile a causa del fallimento dei vari tentativi di riproduzione.

1. Metalli pesanti

Il termine “metalli pesanti” è stato usato per molti anni in riferimento a quel gruppo di metalli e metalloidi che hanno una densità superiore a $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, e per quei metalli di transizione come Cd e mercurio (Hg) che spesso causano gravi problemi di tossicità. Nonostante ciò, non c'è una chiara definizione di questa categoria di elementi da parte della *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Duffus, 2002); quindi, secondo alcuni scienziati, il termine risulta inappropriato. Spesso con tale termine ci si riferisce a metalli e metalloidi dannosi per l'ambiente, come detto in precedenza, ma spesso alcuni di loro come Zn e Cu in modeste quantità sono essenziali per la vita di alcuni organismi.

Questi metalli sono componenti naturali della crosta terrestre, anche se sono presenti in concentrazione basse o comunque modeste; le concentrazioni dei metalli dei suoli si distinguono in totali e biodisponibili. Le concentrazioni totali di metalli e metalloidi pesanti sono il risultato di input naturali, determinati dalle caratteristiche geologiche delle rocce e dei minerali che le compongono, e antropici, derivanti dalla deposizione di aerosol, piogge, fertilizzanti, rifiuti e tanto altro; le concentrazioni biodisponibili, pur avendo la medesima origine, si riferiscono a quella frazione di metalli pesanti in forma tale da essere disponibili per le piante. Questa frazione assume una rilevanza notevole soprattutto dal punto di vista ecologico, tossicologico e della salute umana; si tratta solitamente di ioni liberi e composti solubili che possono essere facilmente assorbiti dal biota.

1.1 Cadmio

Il cadmio è un metallo color bianco-argenteo molto duttile e malleabile, solubile in acidi con numero di ossidazione +2. È un elemento non essenziale, presente naturalmente nel suolo; le concentrazioni presenti oscillano di solito tra $0.1\text{-}1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Alloway, 2013). Questo ha modesta influenza sulle proprietà chimiche del suolo ma al contrario, ha dei gravi effetti sulla salute degli ecosistemi e dell'uomo; il cadmio infatti è molto noto per le sue caratteristiche tossiche e cancerogene. La sua notevole tossicità è dovuta alla persistenza di questo elemento nell'ambiente, che supera le decine di anni, e alla sua biodisponibilità che non viene ridotta nel tempo. Per l'uomo l'esposizione può avvenire tramite la catena alimentare, ovvero con il consumo di derrate contaminate. Il cadmio è biopersistente e una volta assunto dagli organismi impiega molti anni (decine di anni per l'uomo) prima di essere espulso dall'organismo (Bernard, 2008).

In natura esistono pochissimi minerali composti da cadmio come greenockite [CdS] e otavite [CdCO₃]; generalmente le fonti naturali di questo elemento si riconducono a minerali contenenti Zn come la sfalerite o blenda, un solfuro di zinco nel quale il cadmio costituisce un'impurità significativa: il 3%; in minor misura può essere estratto dalla raffinazione di rame e piombo.

Le concentrazioni di questo metallo sono particolarmente elevate nelle rocce sedimentarie (0.01-2.60 mg·Kg⁻¹) rispetto a quelle ignee (0.07-0.25 mg·Kg⁻¹), ed aumentano proporzionalmente a fosforo (P), zolfo (S) e carbonio (C), mentre nei suoli non contaminati le concentrazioni aumentano al diminuire della frazione sabbiosa presente poiché il cadmio tende ad associarsi solitamente alle particelle più fini (Alloway, 2013). La sua mobilità è particolarmente elevata soprattutto a valori di pH bassi, mentre in suoli alcalini tende a formare dei precipitati.

Le fonti antropiche del cadmio sono legate ad attività che ne causano una deposizione per via atmosferica dovuta ad esempio alla produzione di acciaio, ferro e alla combustione di oli, carbone, rifiuti solidi urbani (RSU), ma soprattutto per l'impiego di fertilizzanti fosfatici. Le discariche di miniere sono considerate le principali fonti di inquinanti, in particolar modo quelle di Zn dove c'è un rapporto Cd/Zn 1:350 (Lagerwerff, 1972). Generalmente questo elemento è impiegato in leghe metalliche, nelle cadmiature, cioè nel rivestimento di altri materiali metallici, nella fabbricazione delle batterie e come stabilizzatore di cloruro di polivinile (PVC).

I processi di lavorazione industriale dei metalli rappresentano una fonte di inquinamento di cadmio per deposizione aerea e i suoli contaminati da attività di fusione di metalli presentano elevate concentrazioni di cadmio soprattutto negli strati più superficiali del suolo, vicino alle zone di discarica. La biodisponibilità nel suolo è direttamente proporzionale alle concentrazioni totali presenti, è molto mobile e viene attivamente assorbito dalle piante, soprattutto nella parte apicale; il tasso di accumulo all'interno dei vegetali è inversamente proporzionale alla reazione del suolo (pH). Nei vegetali è considerato come uno dei più pericolosi microtossici, in quanto spesso si sostituisce allo Zn nelle sue funzioni metaboliche e riduce, o sopprime, la funzionalità di enzimi e proteine. Le normali concentrazioni di cadmio nei vegetali oscillano tra 0,1-1 ppm (Tab. 1).

Tabella 1: Concentrazioni di Cd nei vegetali (Tratto da Casalicchio, 2000).

	Normali	Critiche	Tossiche
Concentrazioni totali (ppm)	0.1–1	1–10	sensibili >10 (riso) tolleranti >160 (cavolo)

1.2 Nichel

Il nichel è un metallo argenteo, malleabile e duttile; esistono in natura dieci isotopi di questo elemento e il più diffuso è il ^{58}Ni . Questo metallo era già utilizzato nel 3500 a.C. dalle popolazioni della Mesopotamia ma la sua scoperta come elemento è relativamente recente (1751). Il nichel è un elemento relativamente abbondante sulla crosta terrestre ($80 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) (Adriano, 2001), ed è presente in rocce ignee, metamorfiche e sedimentarie. Presenta una elevata affinità per i solfuri ma si può trovare anche associato a carbonati, silicati e fosfati (Alloway, 2013).

Nelle rocce ignee questo metallo si può trovare in minerali come biotite, augite, orneblenda, i quali però sono poco stabili e subiscono facilmente gli effetti del “*weathering*”. Nelle rocce sedimentarie le concentrazioni variano tra $5\text{-}90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, (le più elevate si trovano in rocce argillose) e, nelle ultramafiche, può arrivare ai $2000 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ (Alloway, 2013). Sono due i principali depositi di nichel sfruttabili anche dal punto di vista commerciale: lateriti, dove i minerali principali sono limonite nichelifera $[(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH})]$, garnierite e depositi di solfuri, contenenti pirrotite, pirite $[\text{FeS}_2]$, calcopirite $[\text{CuFeS}_2]$ e pentlandite $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8]$ (Alloway, 2013). Le concentrazioni di questo metallo nel suolo ovviamente riflettono la presenza di un determinato tipo di rocce oppure di un certo tipo di contaminazione di origine antropica.

Il nichel viene utilizzato dall'uomo per ricoprire oggetti in metallo a fine decorativo o protettivo (nichelatura) piuttosto che per la loro fabbricazione. Nella forma pura viene usato invece nella fabbricazione di utensili di laboratorio, parti di tubi e nella fabbricazione di monete. Il principale utilizzo si ha nella formazione di varie leghe metalliche, con elementi come ferro, rame, cromo e zinco, che hanno elevata resistenza alla corrosione, al calore e buona resistività elettrica.

L'inquinamento di nichel nei suoli deriva soprattutto da attività di lavorazione dei metalli, dalla combustione di carbone e di oli. Inoltre lo spargimento di letame e di fertilizzanti costituisce un altro input di origine antropica.

In piccole concentrazioni il Ni risulta essenziale al corpo umano ma l'assorbimento eccessivo può causare danni alla salute. L'assorbimento da parte dell'uomo può avvenire per ingestione di cibi contaminati, acqua o per contatto con terreni contaminati, causando tumori, problemi respiratori ed eruzioni cutanee (Hertel et al., 1991).

Il nichel costituisce un elemento fondamentale per il metabolismo di piante, batteri e funghi, anche se le sue specifiche funzioni non sono ben note. Negli organismi vegetali è parte integrante dell'enzima ureasi ed è considerato necessario solo per alcune specie (Casalicchio, 2000). In condizioni normali è presente nelle piante con concentrazioni di 0,1-5 ppm sul peso secco, ma in concentrazioni >10 ppm manifesta tossicità in specie vegetali sensibili e >50 ppm anche in specie moderatamente tolleranti (Tab. 2). Nei suoli invece è presente generalmente a concentrazioni inferiori a 100 ppm tranne in casi in cui siano presenti rocce ultrabasiche come le serpentiniti, dove i valori possono essere anche 20 volte superiori.

Tabella 2: Concentrazioni di Ni nei vegetali (Tratto da Casalicchio, 2000).

	Normali	Critiche	Tossiche
Concentrazioni totali (ppm)	da <1 a 5 nella maggior parte delle specie vegetali	da >10 (vegetali sensibili) da >50 (vegetali mediamente tolleranti) o valori più elevati in specie tolleranti	da 55 a 140

1.3 Piombo

Il piombo è stato uno dei primi metalli estratti fin dall'antichità, utilizzato dall'uomo per la fabbricazione dei più svariati oggetti. È un metallo brillante, duttile e malleabile e allo stato nativo è molto raro. Il principale minerale da cui viene estratto è la galena [PbS], un solfuro di piombo; altri minerali in cui è presente in elevate percentuali sono anglesite [PbSO₄] e cerussite [PbCO₃]. Il Pb non è un elemento essenziale per alcun organismo e tende ad accumularsi soprattutto nei suoli e nei sedimenti, inoltre la sua biodisponibilità non si riduce nel tempo.

Il piombo è presente nella crosta terrestre con una concentrazione di $14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Wedepohl, 1995) e si sostituisce facilmente al K^+ nei silicati e al Ca^{2+} nei carbonati; nelle rocce silicatiche la sua presenza aumenta proporzionalmente a quella del Si. È stato stimato che le concentrazioni di piombo in suoli non contaminati si aggirino attorno ai $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Nriagu, 1978). Concentrazioni superiori sono dovute nella maggior parte dei casi ad un apporto di origine antropica. Il comportamento chimico di questo elemento è fortemente legato alla presenza di materia organica e, in assenza di questa, è fortemente assorbito da minerali argillosi e ossidi di ferro (Hildebrand e Blum, 1974).

L'inquinamento di piombo nei suoli, dovuto a deposizione aerea, è generalmente imputabile a processi di fusione dell'elemento, all'utilizzo come additivo nelle benzine (piombo tetraetile, fino al 2000) e alla combustione di carbone. Problemi di sterilità del suolo dovuti ad attività minerarie per estrazione di piombo erano già noti nell'antichità; alcuni studi hanno evidenziato che siti fortemente contaminati causano il superamento della capacità di carico dei suoli (Prapaipong, 2008) causando un rilascio dell'elemento anche nelle acque sotterranee.

Questo metallo è stato usato soprattutto in passato come additivo antidetonante nelle benzine e ciò ha favorito notevolmente la diffusione dell'inquinante anche nei suoli urbani; inoltre è utilizzato per la fabbricazione di batterie, di proiettili e come additivo nelle vernici. Il piombo è scelto per la produzione di proiettili per il suo elevato peso specifico ma la corrosione delle pallottole lasciate al suolo costituisce un'ulteriore fonte di inquinamento.

A differenza di altri metalli pesanti, come il cadmio, la capacità del Pb^{2+} di essere assorbito dalle piante è nettamente inferiore. Spesso si trova a basse concentrazioni soprattutto nell'apparato radicale e poche volte riesce ad essere traslocato sin nelle parti più apicali della pianta (Jones et al., 1973); se assorbito però rappresenta un elemento tossico che va ad interferire con il metabolismo del Ca e di altri sistemi enzimatici. In molti casi l'inquinamento dei vegetali è costituito dalla sua deposizione sulla superficie esterna, in particolar modo sulle foglie, ma con un lavaggio accurato è possibile asportare, in molti casi, il 50% del piombo depositato sulla superficie.

Il piombo rappresenta una delle sostanze più pericolose per l'uomo, la sua tossicità è nota da tempo, soprattutto nelle sue forme più eccessive (Saturnismo). Questo viene assorbito soprattutto grazie alla respirazione o all'ingestione (cibi contaminati); non viene

metabolizzato dal corpo umano ma viene in larga parte escreto sebbene il 20% si accumuli nei tessuti corporei come sangue, tessuti minerali (ossa e denti) e nei tessuti molli. Il piombo è in grado di danneggiare tutti i tessuti e in particolar modo i reni e il sistema immunitario; la sua tossicità è dovuta, come già accennato in precedenza, alla sua capacità di sostituire il Ca.

1.4 Rame

Il rame è un metallo prezioso anche questo già noto nelle più antiche civiltà; alcuni monili in rame nativo risalgono addirittura al 9500 a.C.; il simbolo Cu, che deriva dal latino *cuprum*, si riferisce all'isola di Cipro (*Cyprum*) dalla quale in epoca romana venivano estratte grandi quantità di rame.

È un metallo rossastro, duttile e malleabile con una buona conducibilità elettrica e resistenza alla corrosione. La sua abbondanza media nella crosta terrestre è attorno ai 60 mg·kg⁻¹ (Lide, 2009), mentre nei suoli presenta concentrazioni tra i 2 e i 50 mg·kg⁻¹. Rappresenta un elemento essenziale per la salute degli organismi viventi, poiché si trova in vari enzimi e proteine ma, ad elevate concentrazioni, produce effetti tossici, variabili in base alla sua biodisponibilità e alla sensibilità degli organismi.

L'abbondanza del rame nelle rocce può variare dai 90 mg·kg⁻¹ nei basalti, ai 15 mg·kg⁻¹ nei graniti. Il rame è uno dei pochi metalli che è possibile trovare in natura allo stato nativo sotto forma di pepite, altrimenti è presente in minerali come solfuri quali calcopirite [CuFeS₂], bornite [Cu₅FeS₄], covellite [CuS], calcocite [Cu₂S], carbonati, azzurrite [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂] e malachite [Cu₂(CO₃)(OH)₂] o in ossidi come la cuprite [Cu₂O]. La distribuzione del rame nel suolo è strettamente correlata al materiale geologico parentale, alla tessitura e alla presenza di materia organica.

La deposizione aerea è responsabile della gran parte del rame presente nei suoli; questa può essere dovuta sia a cause naturali che a cause di natura antropica. Le cause naturali possono essere ricondotte ad eruzioni vulcaniche, incendi boschivi, sospensione da parte del vento delle polveri e dello spray marino mentre, la principale fonte di natura antropica, è dovuta alla lavorazione di metalli non ferrosi e alla combustione di carburanti. Altri input di natura antropica derivano dall'utilizzo di liquami, pesticidi e fertilizzanti; inoltre il largo utilizzo di fungicidi a base di rame ha favorito notevolmente la sua diffusione.

Il rame nel suolo è presente soprattutto come ione Cu^{2+} , il quale forma complessi con ligandi organici ed inorganici; la sua mobilità è particolarmente elevata per valori di pH che oscillano tra 5.0-6.0. La materia organica è la principale responsabile dell'adsorbimento di rame da parte del suolo (McLaren e Crawford, 1973). Inoltre, l'affinità a legarsi con composti inorganici e organici dipende dal pH e quindi dal potenziale di ossido riduzione. Per le piante costituisce un micronutriente essenziale, necessario per la fotosintesi, la respirazione e le pareti cellulari. Carezza di rame nelle piante può causare problemi agli organi riproduttivi, malformazione delle foglie e, in alcuni casi, anche necrosi.

Concentrazioni eccessive del metallo possono avere un effetto tossico sugli organismi, nelle piante può causare una riduzione della crescita e dell'allungamento delle radici, assottigliamento e l'assunzione di una colorazione nerastra; nell'uomo invece l'eccesso di rame può causare alcune patologie neurologiche; inoltre, i principali organi bersaglio sono ossa, sistema nervoso centrale e sistema immunitario.

1.5 Zinco

Lo zinco è un metallo di transizione presente in tutti i suoli con una concentrazione di *background* tra i 10 e i 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Alloway, 2013); le leghe di questo metallo erano già ben note ai romani nel 2000 a.C.; negli anni la produzione è aumentata notevolmente e, solo negli ultimi 20 anni, è raddoppiata. Le attività di fusione del metallo hanno causato la contaminazione di vaste aree in eseguito alla deposizione dell'elemento per via aerea.

Sfalerite $[(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}]$, smithsonite $[\text{ZnCO}_3]$ e emimorfite $[\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ sono i minerali più importanti dal punto di vista economico per l'estrazione dello zinco. Le concentrazioni di questo metallo nelle rocce variano notevolmente, poiché spesso si sostituisce a Fe^{2+} o al Mg^{2+} in minerali ferromagnesiaci; ha delle concentrazioni molto elevate in rocce basiche come i basalti, mentre in rocce metamorfiche e silicatiche le concentrazioni sono nettamente inferiori. Buona parte dello zinco presente nei suoli è dovuto a fenomeni naturali come attività vulcaniche e incendi boschivi, la restante parte è imputabile ad attività antropiche come galvanizzazione dell'acciaio, produzione di gomme, cosmetici e leghe metalliche (ad esempio l'ottone). L'utilizzo di fertilizzanti inorganici e l'aggiunta di letame possono contribuire ad un aumento locale nelle concentrazioni di Zn; l'impiego di questo elemento nell'integrazione alimentare degli animali ne provoca la presenza nelle deiezioni e di conseguenza nel letame.

Lo zinco rappresenta un microelemento molto importante per la salute delle specie vegetali, in quanto agisce come catalizzatore in alcune reazioni, contribuisce alla formazione della clorofilla e degli ormoni che regolano la crescita ed è fondamentale per la sintesi proteica. La carenza di questo elemento può causare una riduzione della crescita dell'individuo, con formazione di germogli sottili e corti. Anche nell'uomo riveste un ruolo importante per gli ormoni come insulina, ormone della crescita e ormoni sessuali. Lo zinco non è un metallo particolarmente tossico, ma se assunto in quantità eccessive può causare lievi disturbi (anemia, vomito e disturbi gastrointestinali).

2. Normativa e tecniche di bonifica

La COM (2002) 179 è la prima comunicazione dell'Unione europea che interessa la matrice suolo. L'obiettivo di tale documento è quello di portare avanti un impegno politico rivolto alla protezione di questa risorsa, riconosciuta come vitale e sottoposta a continue e crescenti pressioni. Alcune cause di degradazione del suolo, citate all'interno della norma sono: erosione, salinizzazione, diminuzione della materia organica e contaminazione del suolo. Quest'ultima categoria viene suddivisa in contaminazione diffusa, dovuta alla deposizione atmosferica riconducibile alle emissioni industriali, al traffico veicolare e ad alcune pratiche agricole, e in contaminazione puntiforme, dovuta ad attività minerarie, ad industrie e discariche sia durante l'attività che dopo la cessazione della stessa.

Con l'emanazione del D.lgs n°22 del 1997 (Decreto Ronchi) l'Italia recepisce tre importanti direttive europee: la 91/156/CEE sui rifiuti, la 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e la 94/62/CE sugli imballaggi. Con tale decreto si parla per la prima volta in Italia di interventi di bonifica, il cui termine indica *<<ogni intervento di rimozione della fonte inquinante e di quanto dalla stessa contaminato fino al raggiungimento dei valori limite conformi all'utilizzo previsto dell'area>>*.

Il quadro normativo è stato poi ampliato con il DM 25 ottobre 1999, n. 471 *“regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati”* con il quale è definito inquinato un *<<sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito>>*. Infatti, un sito è considerato inquinato anche se uno solo degli inquinanti supera i livelli soglia stabiliti dalla legge; tali livelli dipendono direttamente dalla destinazione d'uso del suolo, risultando quindi obbligatorio un intervento di bonifica.

Inoltre, il DM 5 ottobre 1999, n. 471 contiene le seguenti linee guida:

- limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli, delle acque superficiali e delle acque sotterranee;
- procedure di prelievo e analisi dei campioni;

- criteri per la messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati;
- criteri per le operazioni di bonifica che prevedano l'utilizzo di batteri, ceppi batterici mutanti naturalmente presenti nel suolo;
- censimento dei siti potenzialmente inquinati, l'anagrafe dei siti da sottoporre ad interventi di bonifica e ripristino ambientale da parte della pubblica amministrazione;
- criteri per individuazione di siti inquinati a livello internazionale.

Nel 2006, grazie all'emanazione del D.lgs. 152 è inserito per la prima volta il concetto di analisi del rischio, volto alla caratterizzazione degli inquinanti presenti nell'area e alla misura delle loro concentrazioni, al fine di verificare se questi possano determinare danni alla salute umana. I valori tabellari limite (Tab. 3) stabiliti con il DM 471 del 1999 vengono di fatto integrati con un'analisi del rischio.

Il D.lgs. 152/2006 definisce due concentrazioni soglia:

- Concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) (Tab. 3): valori di concentrazione dei contaminanti al di sopra dei quali è necessario caratterizzare il sito ed effettuare un'analisi del rischio;
- Concentrazioni soglia rischio (CSR): indicano livelli di contaminazione sito specifici da determinare con un'analisi del rischio, il cui superamento richiede la messa in sicurezza e bonifica del sito.

Secondo il decreto 152/2006 un sito viene definito “potenzialmente inquinato” nel caso in cui i valori di uno o più contaminanti risultino superiori ai valori di CSC; se dopo le operazioni di caratterizzazione e analisi del rischio i valori superano le soglie dei CSR il sito viene definito contaminato. Gli interventi di bonifica devono essere condotti in modo da privilegiare tecniche che permettano una riduzione significativa e permanente degli inquinanti, o una loro trasformazione in composti chimici stabili.

Tabella 3: Concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare, Allegato 5 alla parte IV del D.lgs. 152/2006 (nella tabella non sono stati riportati tutti gli inquinanti presenti in allegato, ma solo quelli di interesse per il presente studio).

	A	B
Composti inorganici	Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg-1 espressi come ss)	Siti ad uso Commerciale e industriale (mg kg-1 espressi come ss)
Cadmio	2	15
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600
Zinco	150	1500

2.1 Tecniche di bonifica dei suoli

Esistono molti processi applicabili per la bonifica dei siti inquinati e la scelta deve essere fatta in funzione dei contaminanti presenti e in base alle caratteristiche del sito. Le tecnologie di intervento si possono distinguere in base al luogo di applicazione:

- *in situ*, nel caso in cui l'intervento venga applicato direttamente sul sito contaminato senza che ci sia escavazione o trasporto del terreno contaminato;
- *ex situ*, il trattamento viene eseguito in un luogo differente da quello naturale. Questi interventi si distinguono a seconda che il trattamento avvenga in prossimità del sito contaminato (*on site*) o in un sito esterno (*off site*).

È possibile, inoltre, classificare le tecniche di bonifica sulla base del processo che subiscono gli inquinanti:

- stabilizzazione: avviene quando la sostanza è convertita in forme meno pericolose o innocue (trasformazione) o quando viene ridotta la mobilità della sostanza evitando che questa possa migrare e contaminare altri comparti;
- rimozione: l'inquinante è separato dalla fase liquida o solida e, se possibile, viene concentrato e sottoposto successivamente ad un processo di trattamento;

- distruzione: consiste nell'eliminazione del contaminante tramite processi chimici, fisici o biologici.

2.1.1 Trattamento chimico

Questo tipo di trattamento prevede la trasformazione dello stato chimico degli inquinanti e una riduzione o un aumento della loro mobilità attraverso (Bini, 2006):

- ossidazione: effettuata iniettando nella matrice una miscela contenente un agente ossidante che consente la trasformazione dell'inquinante in H₂O o CO₂ o la sua detossificazione;
- riduzione: mediante l'impiego di agenti riducenti, la sostanza passa dalla forma ossidata a quella ridotta nel caso in cui questa presenti una minore tossicità;
- immobilizzazione: la mobilità del contaminante viene ridotta attraverso la precipitazione come complesso insolubile, con assorbimento su matrice solida;
- estrazione: tramite l'utilizzo di solventi (*soil-flushing*) gli inquinanti passano dalla fase solida a quella liquida, in modo da poter essere raccolti come percolato e trattati in un secondo momento;
- sostituzione: alcuni gruppi chimici del contaminante vengono sostituiti con altri che lo rendono meno tossico.

2.1.2 Trattamento fisico

I trattamenti fisici permettono la separazione del contaminante dal terreno sfruttando le differenze fisiche (densità, magnetismo e volatilità) tra il suolo e il contaminante oppure tra il contaminante e le particelle di suolo non contaminate. Alcuni interventi fisici sono ad esempio l'elettrolisi, l'elettroforesi e l'estrazione (Bini, 2006).

2.1.3 Trattamento termico

L'utilizzo di elevate temperature permette processi chimico fisici quali la volatilizzazione, la pirolisi e l'incenerimento, i quali favoriscono il passaggio di fase degli inquinanti e in alcuni casi anche la completa distruzione. La fusione del suolo a temperature particolarmente elevate (1000-1700°C) (Sbaffoni, 2007) permette la formazione di una matrice amorfa nella quale vengono concentrati gli inquinanti senza che essi volatilizzino.

2.1.4 Trattamento biologico: *bioremediation*

Con il termine *bioremediation* si intende: *l'utilizzo di organismi viventi per ridurre o eliminare gli inquinanti ambientali* (Adriano et al., 1999). Questa tecnica si affida all'alterazione dei contaminanti svolta da batteri, funghi e piante i quali possono avere processi metabolici in grado di sfruttare i contaminanti come una risorsa energetica.

I microorganismi hanno la naturale capacità di degradare alcuni composti organici. Se, tramite l'aggiunta di nutrienti come azoto e fosforo, o di determinati reagenti, si cerca di accelerare o attivare l'attività microbica si parla di *bioenhancement* (biostimolazione). Con il termine *bioaugmentation* invece ci si riferisce a quegli interventi che prevedono l'aggiunta di microorganismi esogeni per stimolare i processi di biodegradazione. Il biorimediazione, come per le tecniche precedentemente esposte, può essere applicato sia sul sito contaminato (tecniche *in situ*) sia in un sito esterno ad esso (tecniche *ex situ*).

Tecniche *in situ*:

- bioventilazione: stimola l'attività microbica degli organismi aerobi presenti nella zona insatura del terreno tramite l'insufflazione di ossigeno;
- ricircolo di acque sotterranee: prevede l'estrazione di acqua dalla falda e l'aggiunta di nutrienti e ossigeno per favorire l'attività di degradazione microbica nella zona satura;
- filtri microbiologici: sono interventi di bonifica che riducono le concentrazioni di inquinanti nella falda. Rappresentano una barriera di microorganismi, nutrienti e reagenti che favoriscono lo sviluppo di batteri indigeni; questa barriera è costruita in modo da intercettare il pennacchio contaminato nella falda e favorire processi di degradazione dei contaminanti.

Tecniche *ex situ*:

- *landfarming*: consiste nello stendere uno strato di terreno su un letto drenante e uno strato impermeabile il quale viene irrigato con acqua arricchita di nutrienti e ossigeno favorendo la degradazione microbica degli inquinanti;

- *biopile*: prevede l'escavazione del suolo e del sottosuolo da un sito contaminato e la loro disposizione in cumuli; per stimolare l'attività microbica vengono aggiunti ossigeno e nutrienti;
- *bioslurry*: rappresenta un processo utilizzato per trattare liquidi contaminati. Questi vengono messi in bioreattori ai quali prima vengono aggiunte le popolazioni microbiche poi i nutrienti che favoriscono la degradazione.

La *bioremediation* risulta efficace laddove gli organismi consentano una trasformazione degli inquinanti in sostanze meno tossiche, e dove le condizioni ambientali ne permettano la crescita e lo sviluppo. Tradizionalmente tale tecnica era utilizzata per il trattamento di composti di natura organica ma, attualmente, sono stati sviluppati altri processi atti alla rimozione o trasformazione di inquinanti di natura inorganica (es. metalli pesanti). A differenza di altri interventi di bonifica può essere vantaggiosa dal punto di vista economico poiché presenta costi nettamente inferiori a confronto con altre tecniche e inoltre raccoglie buoni consensi da parte dell'opinione pubblica. Molti trattamenti possono essere svolti *in situ* riducendo il rischio di esposizione del personale ed eventuali contaminazioni che potrebbero presentarsi durante le fasi di trasporto del suolo. Nonostante ciò, la bioremediation presenta alcuni aspetti negativi come, i lunghi tempi di trattamento, l'impossibilità di biodegradare alcuni composti e condizioni ambientali specifiche che favoriscano l'attività microbica.

3. Phytoremediation

La *phytoremediation* è una tecnica di bonifica che sfrutta le capacità depurative delle piante per la bonifica di suoli, sedimenti e acque contaminate. Tale metodologia si basa sulle capacità dei vegetali di stabilizzare, degradare o rimuovere gli inquinanti presenti; la sua applicazione sta aumentando notevolmente negli ultimi anni poiché è considerata una tecnologia “verde”, sostenibile e a basso costo, risultando estremamente competitiva dal punto di vista economico rispetto agli ordinari interventi di bonifica.

La *phytoremediation* risulta efficace nel trattamento di vaste aree con livelli di inquinamento da basso a moderato dove l'applicazione di interventi chimico-fisici avrebbe un grave peso economico. È una tecnica applicabile *in situ*, evitando quindi la movimentazione di ingenti quantità di suolo, ma in alcuni casi anche *ex situ*. Può essere usata in combinazione con altre tecniche o come intervento temporaneo prima di altri interventi di bonifica, i quali richiedono tempi di attivazione molto lunghi dovuti a vari iter burocratici.

Ogni intervento di fitorimediazione è sito specifico, poiché legato a vari fattori che caratterizzano l'area oggetto di studio: latitudine, clima, umidità, tipologia di suoli, piante autoctone, ecc. Non ci sono, infatti, protocolli standardizzati cui fare riferimento, quindi ogni intervento deve essere studiato *ad hoc*. Prima della scelta della tecnica di fitorimediazione è necessario uno studio di valutazione riguardo ai contaminanti presenti, se organici o inorganici, alla loro profondità nel suolo e alle loro concentrazioni.

Le principali classi di inquinanti per le quali viene applicata questa tecnologia sono:

- contaminanti organici: benzene, toluene, etilbenzene, xilene, solventi clorurati, PCB, IPA;
- pesticidi;
- metalli pesanti;
- radionuclidi;
- esplosivi (TNT, DNT).

Il destino dei composti nel terreno dipende in gran parte dalla loro idrofobicità, ovvero l'affinità che hanno di legarsi a molecole d'acqua; questa viene descritta tramite la costante K_{ow} , espressione della ripartizione del composto tra ottanolo e acqua. Tra i vari

composti solo quelli con $\log K_{ow}$ compreso tra 1 e 3.5 vengono facilmente assorbiti dalle piante, infatti i composti > 3.5 sono idrofobici e tendono a legarsi saldamente alle particelle del terreno, mentre quelli con valori di $K_{ow} < 1$ hanno un'elevata solubilità in acqua e scarsa affinità per le membrane cellulari (Giuliano, 2010).

3.1 Tecniche di fitorimediazione

Esistono diversi tipi di *Phytoremediation* che si differenziano in base al destino degli inquinanti: degradazione, estrazione, contenimento o una combinazione di questi elementi (E.P.A., 2000).

3.1.1 Fitoestrazione

La fitoestrazione è una tecnica che prevede la rimozione delle sostanze inquinanti presenti nel terreno grazie all'assorbimento da parte degli apparati radicali della pianta e la loro successiva traslocazione nelle parti aeree (Peer et al., 2005). I contaminanti concentrati nella pianta vengono poi rimossi con l'asportazione della pianta, o parte di essa. Questa tecnica è applicata generalmente per le bonifiche di suoli, sedimenti, fanghi e in alcuni casi anche per il trattamento di acque contaminate (E.P.A., 2000). I contaminanti che possono essere estratti generalmente sono metalli (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn), metalloidi, radionuclidi e anche composti organici. L'efficienza di una pianta, utilizzata per la fitoestrazione, è data da vari fattori quali la tolleranza in ambienti contaminati, la produzione di biomassa, la profondità delle radici e un buon adattamento alle caratteristiche fisiche e climatiche del sito. È opportuno che la specie scelta non sia appetibile agli erbivori, evitando così che i contaminanti entrino nella catena trofica. La capacità di accumulo delle piante è valutata tramite il fattore di bioconcentrazione (BCF) (Yoon et al., 2006) definito come "la concentrazione del metallo nella pianta ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) / la concentrazione del metallo nel substrato ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)". Altro parametro che spesso viene preso in considerazione è il fattore di traslocazione (TF), definito come "la concentrazione del metallo nelle foglie ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) / la concentrazione del metallo nelle radici ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)". Questo parametro fornisce subito delle chiare informazioni sulle capacità di traslocazione della pianta in esame (Rizzi et al., 2004). Nell'ambito della fitoestrazione, Baker e Brooks (1989) hanno identificato come "iperaccumulatrici" quelle piante che sono capaci di immagazzinare fino $10000 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ di Zn e $1000 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ di Cu e Pb. Queste però, in linea di massima, non presentano una buona produzione di biomassa e un elevato tasso di

crescita e, per tale motivo, la scelta delle piante da utilizzare ricade su specie non iperaccumulatrici ma che presentano tali caratteristiche.

3.1.2 Fitostabilizzazione

La fitostabilizzazione è definita come l'immobilizzazione dei contaminanti nel suolo (E.P.A., 2001) dovuta all'assorbimento e accumulo nelle radici, sulle radici o alla loro precipitazione nella zona dell'apparato radicale. La fitostabilizzazione modifica la solubilità e la mobilità dei metalli grazie al rilascio di enzimi, da parte degli apparati radicali, che favoriscono la precipitazione o l'immobilizzazione del contaminante. Finora è stata applicata in larga maggioranza per la fitostabilizzazione di metalli e metalloidi ma, in generale, non è stata ancora esaminata per contaminanti di natura organica (E.P.A., 2001). Specie arboree con apparati radicali molto sviluppati, ben si adattano ad essere impiegate nella fitostabilizzazione; queste, oltre a stabilizzare i contaminanti, permettono una riduzione della contaminazione per diffusione ad opera degli agenti erosivi. La fitostabilizzazione non può essere considerata una vera e propria tecnica di bonifica ma può essere una valida alternativa in siti fortemente inquinanti dove la fitoestrazione non risulta efficace. È importante non considerarla come tecnica definitiva poiché favorisce solo una riduzione della mobilità degli inquinanti senza che questi vengano effettivamente rimossi dal sito.

3.1.3 Fitodegradazione

La fitodegradazione è una tecnica di fitorimediazione che consiste nella degradazione dei contaminanti, assorbiti dalle piante, attraverso la mineralizzazione o metabolizzazione. La degradazione delle sostanze può avvenire anche all'esterno della pianta, nella zona radicale, ad opera degli essudati radicali. È importante precisare, però, che tutti i processi che coinvolgono microrganismi dell'apparato radicale non rientrano nella tecnica di fitodegradazione bensì nella rizodegradazione.

La principale categoria di contaminanti cui è stata applicata questa tecnica sono i composti organici (E.P.A., 2001); le caratteristiche chimiche del composto, idrofobicità, solubilità e polarità, la tipologia di pianta, l'età del contaminante e le caratteristiche chimico-fisiche del suolo, influiscono sull'assorbimento e sulla trasformazione della sostanza inquinante. Una volta che questa è stata traslocata nella pianta, può essere immagazzinata attraverso la formazione di legami covalenti con la lignina oppure può essere volatilizzata, mineralizzata o metabolizzata in CO₂ e H₂O (Schnoor, 1998). Tra le varie specie utilizzate per la

fitodegradazione, alcuni studi condotti su piante ad alto fusto come *Salix nigra*, *Betula nigra* e alcune specie appartenenti al genere *Quercus*, hanno evidenziato la capacità di questi esemplari di degradare anche gli erbicidi (Conger e Portier, 1997).

3.1.4 Rizodegradazione

La rizodegradazione è la degradazione dei contaminanti organici nel suolo grazie all'attività microbica svolta dai microorganismi presenti sugli apparati radicali (E.P.A., 2000). Gli essudati radicali sono dei composti prodotti dalla pianta, e rilasciati dalle radici, contenenti varie sostanze, tra cui zuccheri, aminoacidi, acidi organici, steroli, nucleotidi, flavanoni ed enzimi (Shimp et al., 1993); la popolazione microbica nella zona radicale è incrementata grazie alla presenza di questi essudati. Studi condotti su suoli contenenti IPA hanno evidenziato come piante erbacee con radici molto fibrose siano efficienti nella stimolazione dei microorganismi presenti nella rizosfera (Suthersan, 2002). Uno dei vantaggi della rizodegradazione, rispetto alle altre tecniche di fitorimediazione, è che la traslocazione dei contaminanti nella pianta e nell'atmosfera è minore poiché la degradazione avviene già nella zona radicale. In alcuni casi, però, è necessario l'utilizzo di fertilizzanti a causa della competizione per i nutrienti che si instaura tra pianta e microorganismi; inoltre gli essudati radicali possono incrementare lo sviluppo di altri microorganismi che andrebbero in competizione con quelli degradatori (E.P.A., 2000).

3.1.5 Rizofiltrazione

La rizofiltrazione è una tecnica che è solitamente applicata per il trattamento di acque superficiali, sotterranee e reflue contaminate da metalli pesanti e radionuclidi a basse concentrazioni. Consiste nell'assorbimento e nella precipitazione sulle radici della pianta, o al loro interno, degli inquinanti presenti in soluzione nella regione radicale. Il risultato che si ottiene è il contenimento e l'immobilizzazione delle sostanze inquinanti che possono essere rimosse successivamente sradicando la pianta. È possibile utilizzare sia piante terrestri che piante acquatiche, ma tra le due le prime sono in grado di rimuovere una maggiore quantità di contaminanti. La rizofiltrazione viene spesso applicata *ex situ* tramite sistemi idroponici, nei quali viene trasferita l'acqua che deve essere trattata; le specie vegetali vengono piantate in questi sistemi, all'interno dei quali viene fatta scorrere l'acqua contaminata (ITRC, 2001). Tali specie necessitano di una crescita in serra per favorire un sufficiente sviluppo dell'apparato radicale e, solo in un secondo momento, è possibile trapiantarle nel sito da bonificare dove, per di più, il pH della soluzione deve essere

continuamente corretto per ottenere il maggior assorbimento possibile da parte del vegetale.

3.1.6 Fitovolatilizzazione

La fitovolatilizzazione è l'assorbimento di sostanze contaminanti da parte della pianta e il successivo rilascio in atmosfera in forma volatile (E.P.A., 2000). Generalmente, è applicata per il trattamento di acque sotterranee ma può essere adottata anche per la bonifica di suoli, sedimenti e fanghi. I contaminanti trattati sono composti organici volatili e composti inorganici come selenio (Se) e mercurio (Hg) (E.P.A., 2000). L'efficienza di questa tecnica risiede nell'efficacia con cui il contaminante iniziale viene trasformato, o convertito, in una forma meno tossica. In primo luogo subisce un trasferimento all'interno della pianta fino alla parte aerea; i processi metabolici della pianta ne alterano la composizione in forme meno tossiche e, una volta disperso in aria, può subire ulteriori degradazioni ad opera della radiazione solare (fotodegradazione).

3.2 Vantaggi e svantaggi

La *phytoremediation* presenta varie caratteristiche che la rendono estremamente competitiva rispetto alle ordinarie tecniche di bonifica. I costi degli interventi di fitorimediazione sono nettamente inferiori rispetto a trattamenti di tipo più ingegneristico (Tab.4); non ha impatti negativi sulla fertilità e composizione del suolo al contrario di tecniche di bonifica come il *soil-washing* e l'estrazione tramite acidi (Greger e Landberg, 1999). L'utilizzo delle piante favorisce un aumento della stabilità del suolo e la riduzione dell'erosione superficiale dovuta all'azione di pioggia e vento. La sua applicabilità risulta efficace soprattutto in zone molto estese con un inquinamento moderato o in zone che sono difficilmente accessibili; inoltre la rivegetazione di zone inquinate fornisce un contributo notevole anche all'aspetto paesaggistico dell'area e trova un largo consenso da parte dell'opinione pubblica. Le piante utilizzate risultano particolarmente tolleranti anche in territori con concentrazioni di contaminanti notevoli. Per questo motivo sono più efficaci rispetto agli interventi di *bioremediation*, nei quali funghi e batteri hanno una minore tolleranza ad elevate concentrazioni.

Un significativo svantaggio di questa tecnica è la limitazione della sua efficacia alle zone interessate dagli apparati radicali della pianta, quindi agli strati più superficiali del suolo. I tempi di bonifica inoltre sono generalmente molto lunghi a causa del lento tasso di

accrescimento delle piante. In terreni fortemente inquinanti la sua efficacia non è comparabile con gli interventi chimico-fisici; nel caso in cui gli inquinanti siano difficilmente assimilabili, è necessario l'utilizzo di agenti chelanti che ne aumentino la biodisponibilità, causando, a volte, un aumento della loro mobilità e una possibile migrazione nelle falde acquifere (Barbafieri et al., 1996).

Tabella 4: Comparazione dei costi tra ordinari interventi di bonifica e Phytoremediation. (Tratto da Trihadiningrum et al., 2012) modificato.

Tecnica di Bonifica	Costo \$/ton	Misure aggiuntive
Trattamento termico	75-425	Ripristino fertilità del suolo e monitoraggio
Escavazione e smaltimento	100-500	Trasporti, smaltimento in discarica e monitoraggio
Trattamento chimico	100-500	riciclo sostanze chimiche utilizzate e monitoraggio
Phytoremediation	5-40	Smaltimento di biomasse e monitoraggio

3.3 Destino delle piante

Nella scelta delle specie vegetali per un progetto di fitorimediazione, è opportuno identificare quelle che potrebbero costituire un rischio per le specie animali, ovvero quelle piante dove gli inquinanti vengono accumulati nelle parti più esposte della pianta, foglie e semi, che potrebbero causare un loro ingresso nella catena alimentare, mediante ingestione. Nella tecnica di fitoestrazione, in particolare, è necessario che la biomassa vegetale venga rimossa prima della fioritura e dopo che il contaminante è stato trasferito nelle parti più apicali. Le piante sfalciate possono essere smaltite in due modi: se il contenuto di metalli pesanti non è particolarmente elevato possono essere inviate in un impianto di compostaggio, altrimenti verranno incenerite, con o senza recupero energetico. Quest'ultima soluzione, come già provato da altri studi (Anderson et al., 2005) potrebbe permettere la riestrazione dei metalli dalle ceneri della pianta (*bio-ore*). Nello studio di Anderson (2005), questa tecnica definita "*phytomining*" viene utilizzata per l'estrazione tramite piante accumulatrici di metalli preziosi come l'oro. In tal caso potrebbe essere applicata per la riestrazione dei metalli pesanti per usi industriali, evitando quindi nuovi processi estrattivi, caratterizzati generalmente da un elevato impatto ambientale.

4. *Dittrichia viscosa* (L. Greuter)

Dittrichia viscosa (L. Greuter subsp. *viscosa* [= *Inula viscosa* (L.) Aiton]) (Fig. 1), è una pianta perennante suffrutticosa appartenente alla famiglia delle Asteraceae. Raggiunge i 50-80 cm in altezza e presenta foglie alterne pubescenti - vischiose che emanano un forte odore aromatico. I fiori di colore giallo dorato si presentano nel periodo agosto-ottobre e il frutto è un achenio sormontato da un pappo di peli semplici. L'impollinazione avviene per via entomogama mentre la disseminazione per via anemocora. È una pianta mellifera molto importante ma, a causa del suo forte odore, viene evitata dagli erbivori. Il suo areale di distribuzione comprende soprattutto le coste mediterranee e in Italia è presente in gran parte del territorio comprese le isole (www.actaplantarum.org). Grazie alle sue capacità di adattamento e alla sua rusticità si sviluppa solitamente in habitat incolti, ruderali, bordi stradali e, spesso, in zone contaminate da metalli pesanti. In virtù di queste caratteristiche è stata oggetto di vari studi di *phytoremediation*, dove è considerata come una specie estremamente tollerante e una possibile candidata negli interventi di fitorimedio.



Fig. 1: *Dittrichia viscosa*

Nello studio di Jiménez et al. (2011), *Dittrichia viscosa* e altre due specie vegetali, *Euphorbia pithyusa* e *Cistus salvifolius*, sono state esaminate per valutare l'eventuale correlazione presente tra la frazione totale e biodisponibile di Pb, Zn e Cu e la loro concentrazione a livello fogliare. Le analisi, svolte su suoli di miniera dell'area del Sulcis-

Inglesiente in Sardegna, hanno evidenziato che *Dittrichia viscosa* presenta concentrazioni di zinco molto più elevate rispetto alle altre due specie. Anche se le concentrazioni del contaminante non superano i valori identificati da Baker e Brooks (1989) per considerarla una pianta iperaccumulatrice, può essere comunque una buona candidata per interventi di fitoestrazione.

In uno studio analogo svolto da Barbafieri et al. (2011), sono state valutate le capacità di assorbimento di metalli pesanti da parte di alcune specie native della Sardegna, tra cui la specie oggetto del presente studio. L'indagine era focalizzata sull'assorbimento di tre metalli pesanti (Cd, Zn e Pb) da parte di sette specie vegetali (*H. australis*, *E. dendroides*, *P. annua*, *C. Salvifolius*, *H. italicum*, *A. donax* e *D. viscosa*) presenti su suoli derivanti da attività minerarie. Anche in tal caso i risultati hanno evidenziato come *D. viscosa* sia la specie che presenta un accumulo di metalli a livello fogliare molto più marcato (Tab. 5). Si assiste infatti a concentrazioni superiori ai 2900 mg·kg⁻¹ di zinco, 950 mg·kg⁻¹ di piombo e 44 mg·kg⁻¹ di cadmio.

Tabella 5: Range e valori medi di Zn, Pb e Cd presenti nelle diverse porzioni vegetali di alcune specie erbacee (valori espressi in mg.kg-1). (Tratto da Barbafieri et al., 2011)

Species	N*	Zinc	Lead	Cadmium
		range (a.c.) mg kg ⁻¹	range (a.c.) mg kg ⁻¹	range (a.c.) mg kg ⁻¹
<i>H. australis</i>	13			
stem/leaf		130–610 (300)	9–140 (42)	0.5–5.0 (2.0)
root		300–2200 (1020)	10–690 (90)	0.5–30.0 (14.0)
<i>I. viscosa</i>	4	66–610 (300)	3–34 (17)	0.5–9.0 (5.0)
leaf		770–2900 (1680)	230–700 (420)	10.0–44.0 (28.0)
stem		210–430 (300)	56–150 (90)	5.0–17.0 (11.0)
<i>E. dendroides</i>	6	200–370 (280)	34–430 (140)	5.0–19.0 (12.0)
leaf		300–2300 (1020)	64–650 (240)	2.0–15.0 (7.0)
stem		360–1400 (810)	30–290 (110)	2.0–12.0 (7.0)
<i>P. annua</i>	3	570–3140 (1420)	17–1300 (380)	4.0–25.0 (11.0)
stem/leaf		830–1900 (1400)	56–110 (80)	10.0–27.0 (19.0)
root		2700–3100 (2100)	140–470 (300)	95–170 (130)
<i>C. salvifolius</i>	3			
leaf		150–610 (460)	54–335 (210)	15.0–58.0 (31.0)
stem		34–460 (240)	30–340 (150)	12.0–51.0 (39.0)
<i>H. italicum</i>	3	210–540 (370)	20–230 (140)	10.0–43.0 (26.0)
leaf		550–870 (710)	250–950 (600)	5.0–9.0 (7.0)
stem		340–380 (340)	130–780 (460)	5.0–5.0 (5.0)
<i>A. donax</i>	2	234–369 (280)	71–190 (130)	5.0–7.0 (6.0)
stem/leaf		210–630 (420)	10.0–38.0 (24.0)	0.5–3.0 (2.0)
root		130–240 (180)	8.0–21.0 (15.0)	0.5–3.0 (2.0)

*number of sampling sites where plant species were found.

Infine viene riportato uno studio condotto nel 2013 (Marchiol et al.) nell'area dell'industria metallurgica Pertusola Sud, a Crotone, che ha avuto come scopo quello di valutare l'efficacia di alcune specie native della zona per un intervento di *phytoremediation*. Nell'area in esame sono presenti vari materiali di scarto provenienti dall'attività di lavorazione di leghe di zinco che hanno causato un aumento notevole delle concentrazioni di metalli (Cd, Cu, Ge, Hg, In, Pb, Tl e Zn) e metalloidi (As, Sb) presenti nel suolo. Sono state studiate undici specie vegetali tra cui *Dittrichia viscosa* per analizzare il contenuto di metalli e valutare quali fossero le possibili candidate per un intervento di fitorimediazione.

Dallo studio è emerso che la specie *Dittrichia viscosa* presenta concentrazioni di Cu e Pb a livello radicale piuttosto elevate (44.7 mg·kg⁻¹ di Cu e 569 mg·kg⁻¹ di Pb), nonostante altre specie, come *S. holoschoenus*, abbiano maggiori capacità di accumulo (232 mg·kg⁻¹ di Cu e 930 mg·kg⁻¹ di Pb a livello radicale). Inoltre, come evidenziato anche dagli studi sopra citati, *Dittrichia viscosa* presenta le più alte concentrazioni di zinco a livello radicale (1172 mg·kg⁻¹).

Capitolo 5. Materiali e metodi

Le indagini svolte nel presente studio hanno interessato principalmente due aree di campionamento: la miniera di Libiola, in provincia di Genova, nota per l'estrazione di Fe e Cu, e la miniera di Montevecchio, nella provincia del Medio Campidano, Sardegna Sud-Occidentale, sfruttata per l'estrazione di Pb e Zn. In ogni punto di campionamento delle due aree sono stati prelevati un campione vegetale della specie in oggetto e il corrispondente suolo rizosferico. Per valutare eventuali differenze nel comportamento estrattivo di tale specie sono stati effettuati dei campionamenti anche in siti non minerari, considerati quali siti di controllo.

In un primo momento della sperimentazione si è cercato di impostare uno studio di laboratorio che prevedeva il monitoraggio di piante di *D. viscosa* allevate su substrati artificialmente contaminati. A questo fine sono stati prelevati semi appartenenti a piante di *D. viscosa* raccolte a settembre 2012 nel distretto minerario di Montevecchio (VS) in Sardegna e sono stati trasferiti in piastre Petri (Fig. 2) con un substrato di carta assorbente inumidita con acqua distillata. Dopo alcune settimane nessuno dei semi trasferiti all'interno delle piastre è germogliato, forse perché non più vitali appartenendo ad una pianta ormai secca.



Fig. 2: Piastra Petri contenente semi di *Dittrichia viscosa*.

Si è cercato quindi di impostare una ulteriore sperimentazione che prevedesse un inquinamento artificiale su piante, in questo caso, riprodotte per talea. Campioni vegetali di *D. viscosa* sono stati perciò prelevati, da un unico esemplare, presente in prossimità del parcheggio della sede universitaria di Scienze Ambientali a Ravenna (Via dell'Agricoltura)

e trasferiti in vasi contenenti suolo agrario. Si è cercato dunque, di mettere in pratica una riproduzione agamica per talea, in maniera tale da ottenere una serie di esemplari tra loro identici.

Nei primi giorni i singoli vasi sono stati coperti con sacchetti di plastica per mantenere il suolo costantemente umido (Fig. 3). Dopo la formazione dei primi abbozzi radicali, (Fig. 4) le piante sono state private del sacchetto e annaffiate 2/3 volte al giorno. Nonostante nelle prime settimane le piante risultassero abbastanza rigogliose, la mancanza probabilmente di una camera termoregolata le ha sottoposte a forti stress termici che ne hanno causato l'essiccazione o l'attacco da parte di parassiti e muffe che ne hanno determinato la morte.

A causa degli esiti negativi di questi primi tentativi è stato possibile analizzare e studiare il comportamento fitoestrattivo della specie *D. viscosa* unicamente dall'osservazione di campioni naturali prelevati nei vari siti indagati.



Fig. 3: Talee di *Dittrichia viscosa*



Fig. 4: Primordi radicali.

5.1 Aree di studio

Per valutare il comportamento fitoestrattivo della specie oggetto di tale studio sono state identificate come aree di campionamento due siti minerari, Montevecchio e Libiola, e un insieme di cinque siti di controllo. Il comportamento della specie in condizioni fortemente disturbate e inquinate sarà dunque comparato con i campioni provenienti dalle cinque aree in condizioni pseudo naturali.

5.1.1 Siti non minerari

I campionamenti dei siti di controllo hanno interessato le aree di:

- Cervia (saline);
- Fontanelice;
- Faenza e comuni limitrofi;
- Perugia;
- Ravenna.

In ogni sito è stato prelevato un campione vegetale di *D. viscosa* e un campione di suolo rizosferico, ad eccezione dell'area di Faenza e dintorni dove sono stati raccolti complessivamente sette campioni. Gli individui campionati, grazie alla notevole rusticità della specie vegetale, erano presenti soprattutto lungo bordi stradali (Fig. 5); l'unico campione che è stato raccolto in un ambiente naturale è quello del sito di Fontanelice, situato su unità torbiditiche arenaceo-marnose, subito al di fuori del limite sud occidentale del Parco della Vena del Gesso Romagnola. Per i campioni prelevati lungo bordi stradali, poiché tali ambienti spesso sono caratterizzati da materiale di riporto, sarà possibile determinare la loro composizione solo grazie alle analisi chimiche dei suoli.



Fig. 5: Sito di Faenza, con campione di *D. viscosa* lungo bordo stradale.

5.1.2 Libiola (GE)

La miniera di Libiola si estende per circa 4 Km² nei pressi dell'omonima frazione del comune di Sestri Levante (GE) nel bacino del fiume Gromo. Presenta 18 gallerie distribuite su 21 livelli, 7 scavi a cielo aperto e numerosi pozzi verticali (Carbone, 2003). Rappresenta una delle più antiche e rilevanti testimonianze dell'attività estrattiva di rame nell'Europa occidentale; alcuni reperti rinvenuti nell'area sono stati datati al 3500 a.C., appartenenti perciò all'età del Bronzo (Campana et al., 1996). Il clima è Mediterraneo umido con temperatura media annuale di 15 °C, caratterizzato da un regime pluviometrico di 1300 mm di pioggia annui. Le precipitazioni sono abbondanti e ben distribuite, la stagione con i valori minimi è l'estate mentre in autunno e in inverno le piogge cadono più abbondantemente (www.centrometeoitaliano.it).

5.1.2.1. Caratteristiche geologiche del sito

All'interno dell'area mineraria in prossimità del fiume Gromolo si trovano arenarie, anche dette Arenarie di Monte Gottero (Decandia e Elter, 1972), argille e scisti (formazione della Val Lavagna, scisti a Palombini) mentre nella parte più alta del bacino si trovano basalti, serpentiniti, gabbri, calcari (Diaspri di Monte Alpe; Decandia e Elter, 1972) e selci (selci "Calpionelle"). Nella stessa area, inoltre, ci sono depositi minerali delle ofioliti appenniniche che si trovano in rocce che hanno subito un metamorfismo sia di tipo idrotermale (Bonatti et al., 1976) sia dovuto a compressioni tettoniche. L'area di Libiola è legata alla successione ofiolitica delle Liguridi interne affioranti nella Liguria orientale e i principali minerali presenti nell'area sono pirite (FeS₂), calcopirite (CuFeS₂) e sfalerite (ZnS) (Bertolani, 1952). Le mineralizzazioni a solfuri sono associate prevalentemente a basalti e brecce basaltiche ma è possibile trovarle anche in associazione a rocce serpentinitiche delle successioni ofiolitiche delle liguridi interne (Carbone, 2003). Carta geologica in Allegato I.

5.1.2.2. Sfruttamento minerario

Lo sfruttamento minerario della miniera di Libiola fu uno dei più importanti della regione per l'estrazione di solfuri di rame e ferro. Inoltre, le ricchezze minerarie della zona erano molto note già nel XVII secolo. Nella seconda metà dell'800 la miniera venne rilevata dalla società inglese "*Libiola Mining Company*" ma l'attività estrattiva cessò poi nella metà del '900 forse a causa della competizione con altre zone minerarie del mondo.

Attualmente il materiale di risulta dell'attività mineraria presenta concentrazioni molto elevate di metalli pesanti ed è soggetto a reazioni di ossidazione del materiale di scarto, costituito in buona parte da solfuri di ferro che generano, solitamente, fenomeni noti come *acid mine drainage* (AMD) (Blowes, 2003).



Fig. 6: Libiola (GE). Versante con materiale di scarto proveniente dalla miniera.



Fig. 7: Libiola (GE). Successioni metamorfiche e deposizioni a solfuri.

5.1.3 Montevecchio (VS)

Montevecchio è una zona mineraria della Sardegna Sud-Occidentale situata nella provincia del Medio Campidano, nel territorio compreso tra i comuni di Guspini e Arbus. Le attività estrattive dell'area, risalenti già al periodo romano, sono diventate particolarmente fiorenti in Italia dal 1848 per l'estrazione di Zn e Pb.

Il clima della zona è di tipo Mediterraneo, con temperature miti e piogge poco abbondanti. La precipitazione media annua registrata nel 2009 è stata di 973 mm, in gran parte concentrata nei mesi invernali, mentre nel periodo estivo di luglio e agosto si è registrato perfino un assenza di precipitazioni (Annali idrologici 2009). Per quello che riguarda il regime termico la zona è caratterizzata da estati molto calde e inverni miti con temperature medie annue di 15-18 °C. Inoltre, nel periodo estivo si può superare anche la soglia dei 30 °C sino ad arrivare ai 40 °C (www.centrometeoitaliano.it).

5.1.3.1 Caratteristiche geologiche del sito

Le principali litologie della zona, risalenti al Paleozoico, comprendono un'unità autoctona e una alloctona definita "Unità dell'Arburese" (Barca et al., 1981). Quest'ultima viene considerata come un insieme di rocce che sono state traslate sulle successioni paleozoiche del Sulcis-Inglesiente in seguito all'erosione ercinica. Dopo questa fase si è manifestata un'intensa attività magmatica di cui fa parte il batolite dell'Arburese, un importante complesso intrusivo costituito da leucograniti e granodioriti (Secchi et al., 1991). La messa in posto del plutone ha originato la formazione di un'ampia area metamorfica che si estende per circa 1 km (Da Pelo, 1999). Questo complesso è caratterizzato da fratture contenenti filoni magmatici acidi e basici, vene metallifere di Pb, Zn e Ag (queste costituiscono i depositi di Montevecchio e Ingurtosu) e vene di quarzo, deposte nell'ultima fase dell'orogenesi ercinica (Barbafieri et al., 2011).

Nel Cenozoico hanno avuto origine due importanti complessi, uno sedimentario e uno vulcanico; il primo è caratterizzato da facies conglomeratiche, arenacee e marnose (Barca, 1973) che rappresentano il riempimento di canali fluviali; il secondo rappresenta il sistema vulcanico del monte Arcuentu, formato da lave basaltiche e *pillow lavas* (Assorgia et al., 1984).

Tutto il complesso è caratterizzato da vari filoni, generalmente di composizione basaltica. I depositi quaternari sono rappresentati dal complesso eolico delle dune di Piscinas lungo la costa e da depositi fluviali e detriti di falda nella zona più interna (Annino et al., 2000).

Carta geologica del distretto minerario di Montevecchio in Allegato II.

5.1.3.2. Sfruttamento minerario

La ricchezza mineraria di Montevecchio era ben nota già ai Romani e venne sfruttata anche nel Medioevo ma l'attività estrattiva a carattere industriale iniziò solo nell'Ottocento ad opera di Giovanni Antonio Sanna che, nel 1848, fondò la "*Società per la Coltivazione della Miniera di Piombo Argentifero detta di Montevecchio*". Lo sviluppo dell'attività mineraria fu incrementato dalla costruzione di ferrovie e strade per il trasporto dei minerali. Dal 1848 al 1970 vennero estratte in totale 1600000 tonnellate di piombo e 1100000 tonnellate di zinco (Da Pelo, 1999). Infine negli anni '60, a causa della forte competitività di altre zone minerarie nel mondo, l'estrazione di piombo e zinco dalle miniere sarde divenne

economicamente svantaggiosa portando alla definitiva chiusura del complesso minerario nel 1991.

L'area che è stata interessata dall'attività estrattive attualmente comprende circa 27 ettari, gli scavi a cielo aperto inoltre si estendono lungo una fascia di 5 Km (Di Gregorio e Mascia, 1992). L'inquinamento dell'area è dovuto essenzialmente all'ossidazione dei materiali di scarto della miniera (Fig. 8), causando un rilascio dei metalli contenuti al loro interno. La formazione di un ambiente particolarmente acido favorisce la dissoluzione di altri solfuri e un rilascio in soluzione di metalli (Blowes, 2003) favorendo anche in tal caso fenomeni di *acid mine drainage* (AMD) (Fig. 9).

Durante la Conferenza Generale dell'UNESCO del 1998 svoltasi a Parigi, le testimonianze dell'attività mineraria della Sardegna sono state dichiarate "Parco Geominerario Storico e Ambientale" della rete internazionale dei Geositi e Geoparchi (UNESCO et al., 1998) che comprende al suo interno un insieme di aree dell'isola tutelate per il carattere storico e ambientale che hanno rivestito nella storia mineraria sarda.

Il distretto di Montevecchio, con il DM 468/2001, è stato incluso tra i siti a rischio ambientale di interesse nazionale, ma ad oggi nessuna opera di bonifica è stata attuata.



Fig. 8: Panoramica del sito MONT3 piano nel distretto minerario di Montevecchio (VS).



Fig. 9: *Acid mine drainage* (AMD) nel distretto minerario di Montevecchio (VS).

5.2 Raccolta campioni di suolo e *Dittrichia viscosa*

In ogni area di studio, zone minerarie e siti di controllo, sono stati prelevati campioni di *D. viscosa* e del corrispondente suolo rizosferico. Ogni punto di campionamento è stato opportunamente individuato mediante un sistema GPS (Allegato III); i punti sono stati importati in un software GIS e ciò ha consentito la creazione di opportuna cartografia. In Fig. 10 sono evidenziati i diversi siti di campionamento sul territorio nazionale. I siti di campionamento dell'area di Montevecchio in Sardegna sono rappresentati in Fig. 11; i siti relativi alla miniera di Libiola lungo la costa ligure sono rappresentati in Fig. 12; i siti di controllo individuati in Romagna e a Perugia sono rappresentati in Fig. 13. Le mappe sono state realizzate grazie al software Qgis.



Fig. 10: Mappa dei siti di campionamento.

I campionamenti sono stati realizzati nella stagione estiva dell'anno 2013, nei mesi di luglio (Libiola, Perugia), agosto (Faenza) e settembre (Romagna e Sardegna). I campioni vegetali raccolti nei primi periodi estivi presentavano uno stadio fenologico più arretrato rispetto a quelli raccolti nel mese di settembre che erano in piena fase di fioritura. Inoltre, le prime piante raccolte nel periodo di luglio erano di taglia inferiore rispetto a quelle raccolte nel periodo di agosto e settembre. Tale aspetto andrà considerato nella valutazione di eventuali differenze nell'accumulo di metalli all'interno della specie.

I campionamenti effettuati nel distretto minerario di Montevecchio (Fig. 11) si sono concentrati prevalentemente nell'area mineraria e in alcune aree limitrofe fortemente segnate dall'attività estrattiva, caratterizzate da depositi di inerti e cumuli di materiale di risulta derivante dall'attività mineraria. In linea generale, in ognuno dei depositi di inerti indagati, si è proceduto a effettuare un campionamento nella porzione alta dei medesimi, identificata come “spalla”, ed uno in posizione più bassa, identificata come “pendio”. Solamente nel sito Mont3 si è aggiunto un ulteriore campionamento che è stato realizzato sulla sommità del deposito, che si presentava come un ampio piazzale, denominato “piano”. Dei 14 campioni prelevati, sono stati raccolti anche tre bianchi, ovvero tre campioni provenienti da aree non influenzate dall'attività mineraria; nello specifico, in prossimità dei basalti colonnari della città di Guspini, sulle Dune di Piscinas e lungo una strada forestale presente in zona.



Fig. 11: Punti di campionamento del distretto minerario di Montevecchio (verde) e dei campioni di controllo (blu).

Se nel sito sardo si presentava una certa omogeneità dei materiali presenti nell'area mineraria, costituiti in gran parte da sterili e materiali di risulta dell'attività estrattiva, l'ambiente della miniera di Libiola invece è caratterizzato da due tipologie di substrati molto differenti tra loro per composizione e colore: substrati di natura metamorfica e substrati contenenti solfuri di ferro e rame. I primi sono composti essenzialmente da scisti

mentre gli altri sono formati da vere e proprie incrostazioni di ossidi e idrossidi dovuti a fenomeni di precipitazione di solfuri di ferro e rame. La colorazione di questi substrati varia generalmente dal giallo al rosso-aranciato.

Nel sito di Libiola sono stati campionati 8 siti di cui, due con un substrato di natura metamorfica, quattro con substrato caratterizzato da fenomeni di precipitazione di solfuri e, infine, due siti di controllo individuati rispettivamente lungo la strada del centro abitato ubicato nei pressi del sito minerario, Santa Vittoria di Libiola, e in un'aiuola pubblica nei pressi della città di Sestri Levante (non compreso nella mappa in Fig. 12). Nella mappa si evidenziano in materia molto netta le due tipologie di materiali presenti nell'area mineraria.

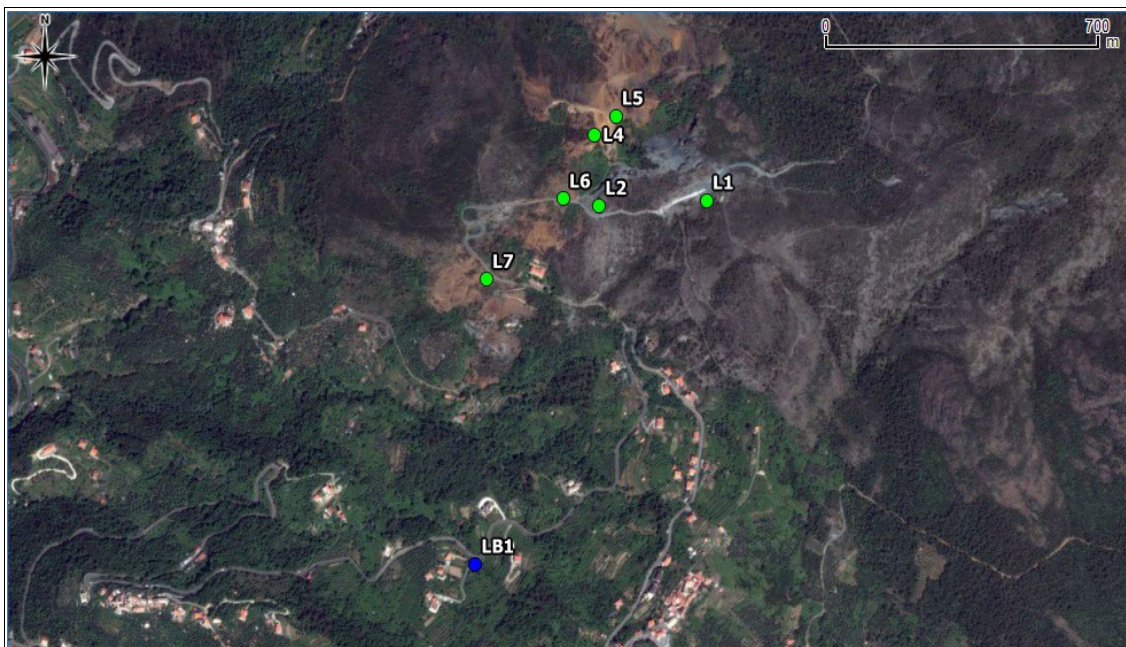


Fig. 12: Punti di campionamento della miniera di Libiola (verde) e sito di controllo (blu).

I campioni dei siti di controllo (Fig. 13) sono stati prelevati in aree che non presentano particolari fonti di inquinamento a differenza dei due siti precedenti, Montevecchio e Libiola. I campioni sono stati raccolti soprattutto lungo bordi stradali, nel caso di Faenza e dintorni e Cervia, in zone adiacenti a campi agricoli, mentre nel caso del campione di Perugia (non illustrato in Fig. 13) lungo il bordo stradale di una zona industriale. Infine, il campione del sito di Fontanelice è l'unico, tra i campioni di controllo, che è stato raccolto in un ambiente naturale.

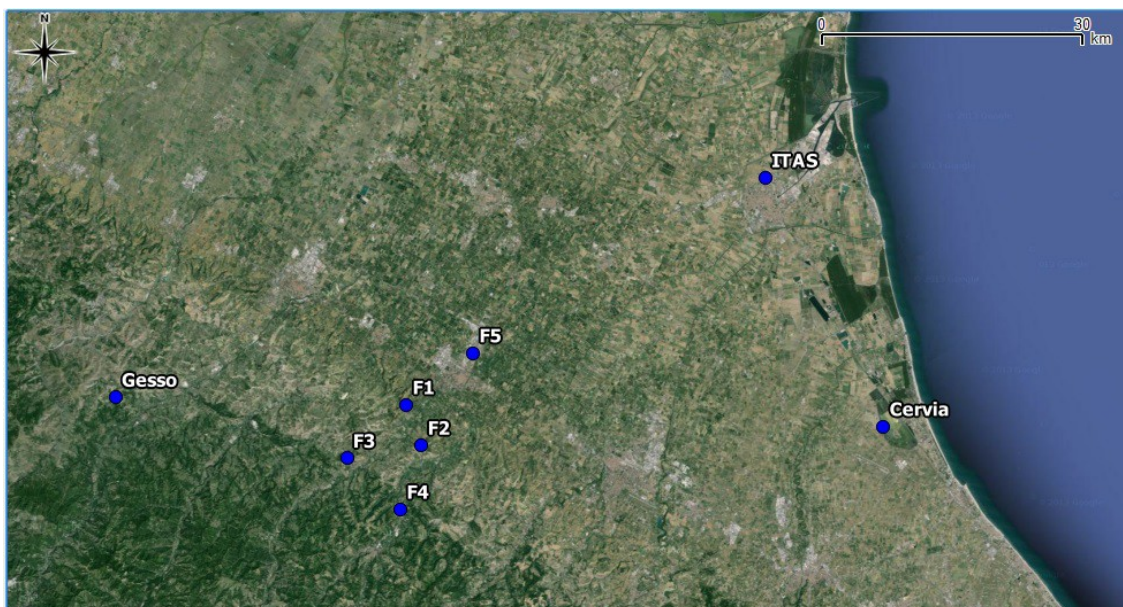


Fig. 13: Punti di campionamento dei siti non minerari della Romagna.

5.3 Analisi campioni vegetali

Le analisi dei campioni vegetali sono state condotte con lo scopo di conoscere le concentrazioni totali di cadmio, rame, zinco, piombo e nichel accumulate all'interno della specie oggetto di studio. Per conoscere in quale comparto del vegetale fossero accumulati tali contaminanti, le piante di *D. viscosa* sono state separate in tre parti (radici, fusto e foglie), ognuna delle quali è stata sottoposta a una mineralizzazione indipendente. Questo processo consiste nella distruzione della matrice vegetale per permettere la determinazione delle specie metalliche eventualmente presenti. Utilizzando miscele di agenti chimici quali acido nitrico (HNO_3), acido fluoridrico (HF), acido cloridrico (HCl) e acido solforico (H_2SO_4), in miscela con altri composti (es. perossido di idrogeno, H_2O_2), e come fonte energetica quella fornita dal mineralizzatore a microonde, si ottiene una soluzione incolore che può essere analizzata per determinare il quantitativo di metalli presenti.

5.3.1 Preparazione

Una volta raccolti, i campioni vegetali di *D. viscosa* sono stati trasportati ai laboratori ITAS per analizzarne il contenuto in cadmio, rame, zinco, piombo e nichel. I campioni freschi sono stati pesati separandone la parte legnosa (radici e fusto) dalla parte fogliare. Entrambe le parti sono state lavate con acqua corrente, mentre le foglie hanno subito un

ulteriore trattamento in bagno ad ultrasuoni onde rimuovere il più possibile il materiale deposto sulla superficie. I campioni sono stati poi posti ad asciugare all'aria e pesati nuovamente. Le tre frazioni (radici, fusto e foglie) di ogni campione sono state tritate e raccolte in sacchetti di plastica; sono stati pesati 0.25 g per ogni porzione e trasferiti in vessel di teflon in un mineralizzatore a microonde (Milestone MLS 1200 Mega). Lo strumento può contenere sino a 10 vessel e, in ogni tornata di mineralizzazione, sono stati inseriti 8 campioni vegetali e due bianchi di processo. Ad ogni vessel contenente il materiale vegetale sono stati aggiunti 4 mL di H₂O₂ al 30% e 4 mL di HNO₃ al 65% e lasciati a riposo per 30 min per favorire una predigestione prima di posizionarli all'interno del mineralizzatore; al suo interno il materiale viene sottoposto a crescenti emissioni di potenza per permettere una scomposizione delle matrici vegetali in molecole inorganiche semplici (Tab.6).

Tabella 6: Programma di potenza impiegato nel mineralizzatore a microonde.

min	1	1	5	5	5	5	30
Watt	250	0	250	400	700	300	Ventilazione

Una volta estratti, i campioni sono stati filtrati (filtri Whatman 589/3 da 125 mm) in matracci da 50 mL, acidificati con 1mL di HNO₃ al 65% e portati a volume con acqua deionizzata. La procedura di trattamento adottata è un'ottimizzazione delle tecniche per la determinazione del contenuto di metalli in campioni vegetali, contenute nel manuale tecnico “*Milestone Acid Digestion Cookbook*”, suggerita dal tecnico della ditta Milestone; grazie all'esperienza è possibile infatti valutare i quantitativi ottimali di matrici vegetali e di reagenti, tali da consentire la completa digestione del campione e buoni risultati nelle procedure di analisi.

Il materiale certificato IAEA-359 (*Brassica sp.*) (*International Atomic Energy Agency*) è stato utilizzato per valutare l'accuratezza e la precisione delle analisi svolte sul materiale vegetale.

Nelle fasi finali delle analisi dei campioni, si è riscontrata una contaminazione dei vessel in teflon. Per tale motivo, si è reso necessario effettuare una mineralizzazione a vaso aperto, in sostituzione della mineralizzazione a microonde. La procedura ha previsto l'utilizzo di ciotole in teflon poste su piastre riscaldanti; all'interno delle ciotole sono stati inseriti 0.25 g di campione, 4 ml di H₂O₂ 30% e 4 mL di HNO₃ 65%.

5.3.2 Analisi in FAAS e GFAAS

La spettrofotometria in assorbimento atomico, in inglese AAS (*atomic absorption spectroscopy*), è una tecnica analitica molto diffusa per la determinazione di metalli in soluzione. Il principio di funzionamento è basato sulla capacità di assorbimento di determinate lunghezze d'onda elettromagnetica che un certo analita può avere se portato allo stato atomico. Tale principio è alla base della spettrofotometria ed è descritto dalla legge di Lambert Beer.

Lo spettrometro in assorbimento atomico è sostanzialmente costituito da:

- una lampada a catodo cavo che fornisce la radiazione elettromagnetica;
- un sistema di atomizzazione il quale porta l'analita del campione allo stato atomico;
- un monocromatore per rendere la radiazione elettromagnetica il più possibile monocromatica;
- un rivelatore dove il segnale della radiazione in uscita viene convertito in segnale elettrico e amplificato;
- un sistema ottico di specchi e lenti per veicolare il raggio prodotto dalla lampada attraverso il campione atomizzato.

Esistono due tipologie di atomizzazione applicabili con tale strumento, atomizzazione in fiamma (FAAS) e atomizzazione in fornetto di grafite (GFAAS). Nella tecnica FAAS il campione viene aspirato e nebulizzato all'interno di un'apposita camera unita ad un bruciatore dove, miscelandosi con aria e acetilene, raggiunge una temperatura di combustione di circa 2300 °C. La tecnica GFAAS sfrutta le elevate temperature raggiunte da un tubicino in grafite cui viene applicata una differenza di potenziale. La tecnica GFAAS inoltre, presentando limiti di rivelabilità molto più bassi, viene utilizzata soprattutto per la determinazione di elementi in traccia o poco abbondanti. In Tab. 7 vengono illustrati i 5 *steps* operativi della tecnica GFAAS realizzata mediante strumentazione Perkin Elmer HGA-800: riscaldamento, asciugatura, pirolisi, atomizzazione e pulizia. A seconda dell'elemento analizzato le diverse programmate termiche sono funzionali per minimizzare le perdite di analita durante la fase di pirolisi e ottimizzarne la lettura durante la fase di atomizzazione.

Tabella 7: Programmate termiche per analisi GFAAS (Perkin Elmer HGA-800) di Cd, Cu, Ni, Pb.

Cd							Cu						
Step	Temp.	Ramp time	Hold time	Internal flow	Gas type	Read	Step	Temp.	Ramp time	Hold time	Internal flow	Gas type	Read
#	°C	s	s	ml/min			#	°C	s	s	ml/min		
1	110	1	30	250	Argon		1	110	1	30	250	Argon	
2	130	15	30	250	Argon		2	130	15	30	250	Argon	
3	500	10	20	250	Argon		3	1200	15	20	250	Argon	
4	1650	0	5	0	Argon	X	4	2300	0	5	0	Argon	X
5	2450	1	3	250	Argon		5	2600	1	5	250	Argon	

Ni							Pb						
Step	Temp.	Ramp time	Hold time	Internal flow	Gas type	Read	Step	Temp.	Ramp time	Hold time	Internal flow	Gas type	Read
#	°C	s	s	ml/min			#	°C	s	s	ml/min		
1	110	1	10	250	Argon		1	110	1	30	250	Argon	
2	130	15	30	250	Argon		2	130	15	30	250	Argon	
3	1200	25	20	250	Argon		3	700	25	30	250	Argon	
4	2500	0	5	0	Argon	X	4	1800	0	5	0	Argon	X
5	2700	1	3	250	Argon		5	2600	1	5	250	Argon	

Lo zinco è l'unico elemento che, per la determinazione della sua concentrazione nei vegetali, è stato analizzato in fiamma, a ragione della sua elevata presenza, rispetto agli altri elementi indagati; i parametri strumentali relativi alle analisi eseguite in FAAS sono riportati in Tab. 8; lunghezza d'onda, larghezza slit e corrente della lampada sono i medesimi parametri utilizzati anche per le letture in GFAAS.

Tabella 8: Principali parametri strumentali per le analisi FAAS, Perkin Elmer AAnalyst 100.

Element	λ	Slit width	Current lamp	Flame type	Oxid/fluel flow rate
	nm	nm	mA		
Cd	228,8	0,70	4	Air/C2H2	4 / 2
Cu	324,8	0,70	15	Air/C2H2	4 / 2
Ni	232,0	0,20	25	Air/C2H2	4 / 2
Pb	283,3	0,70	10	Air/C2H2	4 / 2
Zn	213,9	0,70	15	Air/C2H2	4 / 2

Per ogni elemento è stata fatta la calibrazione dello strumento utilizzando standard multi-elemento a concentrazioni note.

Per le rette di calibrazione sono stati utilizzati 6 standard a concentrazione nota: $0,3 - 0,67 - 1,3 - 2 - 4 - 6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ per il Cd (Fig. 14); $15 - 20 - 40 - 60 - 80 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ per la calibrazione di Cu (Fig. 15) e $10 - 20 - 40 - 60 - 80 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ per Ni (Fig. 16) e Pb (Fig. 17). La calibrazione dello strumento per lo Zn è stata effettuata con 7 standard, rispettivamente a concentrazioni di $0,2 - 0,5 - 1 - 2 - 5 - 10 - 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig.18).

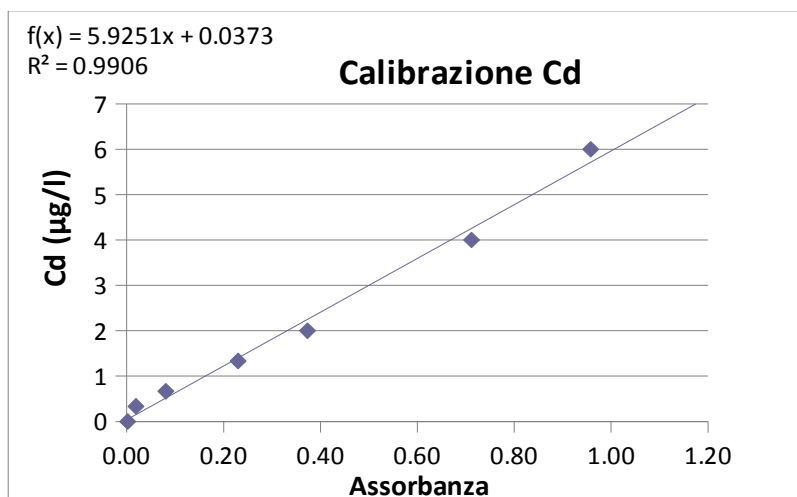


Fig. 14: Curva di calibrazione del Cd per analisi in GFAAS

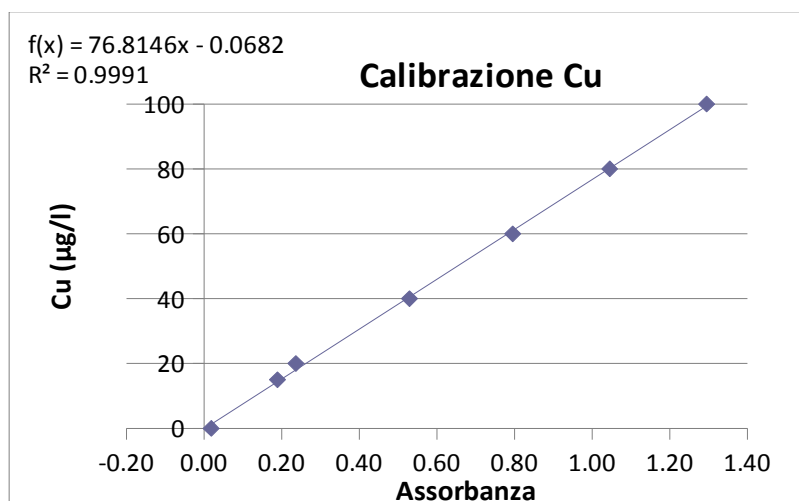


Fig. 15: Curva di calibrazione del Cu per analisi in GFAAS.

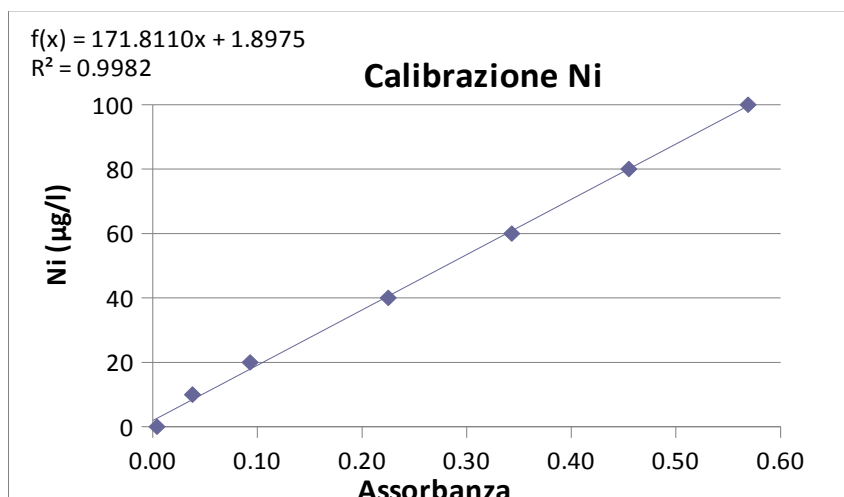


Fig. 16: Curva di calibrazione del Ni per analisi in GFAAS.

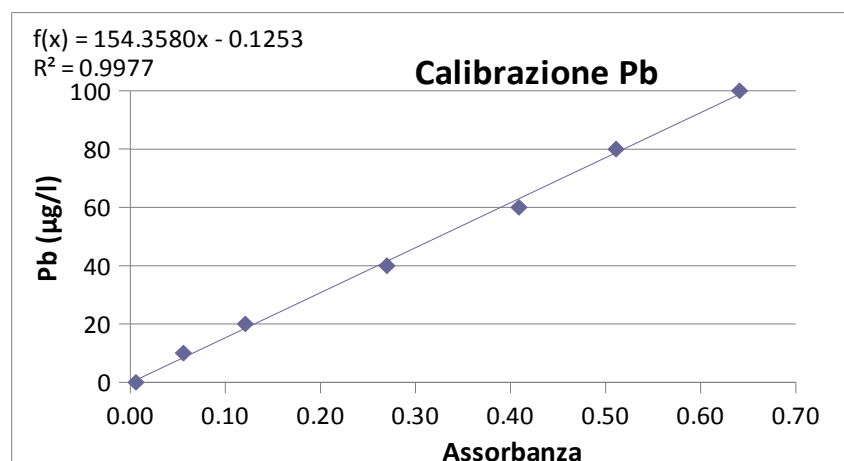


Fig. 17: Curva di calibrazione del Pb per analisi in GFAAS.

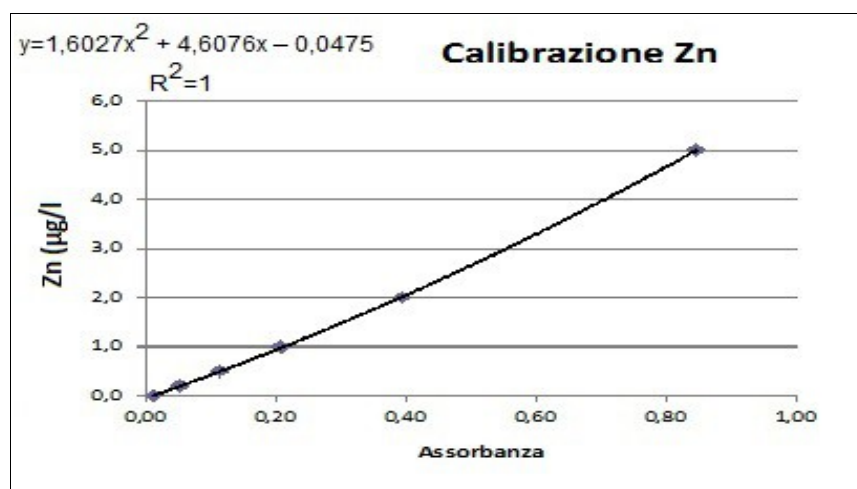


Fig. 18: Curva di calibrazione dello Zn per analisi in FAAS.

In tabella 9 sono riportati inoltre i valori del limite di rivelabilità (*Detection Limit*, DL), ottenuti dalle analisi in assorbimento atomico, riferiti sia alla soluzione ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) che alla concentrazione minima rilevabile al suolo, espressa in $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Il limite di rivelabilità (DL) rappresenta la più bassa concentrazione di analita che può essere rivelata dallo strumento ma non quantificata. Questo rappresenta la concentrazione minima di analita che produce un segnale differente dal bianco.

Tabella 9: Valori della DL per i campioni vegetali.

Elemento	DL in FAAS		DL in GFAAS	
	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Cd			0,033	0,008
Cu			0,38	0,095
Ni			2,15	0,54
Pb			0,47	0,12
Zn	0,071	17,75		

Dato l'elevato numero di campioni vegetali ($n=120$), essi sono stati analizzati in assorbimento in varie tornate elaborando più curve di calibrazione. Per tale motivo i valori della DL riportati nella tabella sovrastante rappresentano una media di tutti i valori soglia ottenuti.

In aggiunta, grazie all'analisi del materiale certificato IAEA-359, è stato possibile calcolare precisione e accuratezza del metodo (Tab.10). La precisione, ovvero la ripetibilità del metodo, è la misura della concordanza tra risultati di prova indipendenti espressa in termini di deviazione standard relativa in percentuale (RSD%); l'accuratezza, invece, espressa in termini di errore standard (E%), rappresenta la distanza che intercorre tra la media delle repliche e il valore certificato, misurando quindi la capacità del metodo di fornire valori di concentrazione di un analita vicini a quelli reali.

La tabella (Tab. 10) mostra che le concentrazioni medie ottenute dall'analisi delle repliche del materiale certificato IAEA-359 non si discostano particolarmente dai valori di riferimento nel caso di Cu e Zn, mentre nel caso di Cd e Ni sono leggermente più elevate, presentando, inoltre, dei valori di recupero superiori a 100.

Tabella 10: Valori relativi di accuratezza e precisione elaborati sul materiale certificato IAEA-359.

Elemento	N	Xm	SD	RSD	Valore Certificato	Intervallo di confidenza su VC (1)	E	Recupero
		mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	%	%
Cd	2	0.183	-	-	0.12	0.115 - 0.125	52	152
Cu	3	5.54	0.118	2.1	5.67	5.49 - 5.85	-2	98
Ni	2	1.320	-	-	1.05	1.00 - 1.10	26	126
Zn	3	36.45	3.709	10.2	38.6	37.9 - 39.3	-6	94

N: numero repliche, Xm: valore medio delle repliche, SD: deviazione standard delle repliche, RSD: deviazione standard percentuale, **VC**: valore certificato, E: errore relativo percentuale, 1: relativo al 95% dei campioni.

5.4 Analisi campioni suolo

L'obiettivo delle analisi svolte sui campioni di suolo è stato quello di determinare le concentrazioni totali e quelle biodisponibili per poter effettuare un confronto con i quantitativi assorbiti dalla specie vegetale. La frazione biodisponibile viene definita come “la frazione del totale di una sostanza chimica presente in un comparto ambientale che, per un certo lasso di tempo, è disponibile per l'*uptake* da parte degli organismi” (Peijnenburg et al., 2007). La quantità di un determinato elemento che può essere assorbita dalla pianta è generalmente governata dagli equilibri esistenti tra le fasi solide e liquide presenti nel terreno, dove si trovano gran parte degli elementi assorbiti dalle piante. (Chojnacka et al., 2005; Kidd et al., 2009). Nel caso dei metalli pesanti il trattenimento nella fase solida del terreno dipende in primo luogo dal pH ed è legato inoltre al contenuto di argilla, sostanze umiche e ossidi e idrossidi di ferro e manganese (Daoust, 2006; Spurgeon et al., 2006; Leita et al., 2009).

La metodica utilizzata per la determinazione delle aliquote biodisponibili di un determinato metallo deve fornire un'indicazione sulla frazione potenzialmente disponibile all'assorbimento radicale e la sua efficacia è legata al tipo di soluzione estraente che viene utilizzata. Poiché il passaggio dei metalli in fase liquida è influenzato dalle condizioni di pH, l'utilizzo di determinati estraenti varia in base alle caratteristiche di pH del suolo. In questo studio è stata utilizzata principalmente una soluzione di DTPA, indicata a livello normativo per l'estrazione relativa a suoli con pH neutro. Per alcuni campioni che presentavano pH acido è stata invece impiegata una soluzione estraente di EDTA.

5.4.1 Preparazione per estrazioni in DTPA ed EDTA

Dopo il trasferimento in laboratorio, i campioni di suolo rizosferico sono stati posti ad asciugare in vaschette di plastica. Una volta rimosse le parti grossolane e il materiale vegetale, gli stessi campioni sono stati vagliati grazie all'utilizzo di setacci con maglie di 2 mm di diametro. Inizialmente sono stati determinati i valori di pH e di conduttività elettrica grazie all'utilizzo di un ph-metro (Mettler Toledo SG2) e un conduttimetro (Delta Ohm HD 8706), posti in una soluzione costituita da suolo e acqua deionizzata in rapporto 1:2.5 (Allegato IV).

L'analisi delle frazioni biodisponibili dei campioni di suolo viene effettuata secondo il Metodo Ufficiale n° XII.1 (Supplemento Ordinario G.U. N°248 del 21/10/1999). Tale metodo, proposto da Lindsay e Norwell (1969), prevede un'estrazione di metalli da suoli non acidi con una soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA), calcio cloruro e trietanolamina, tamponata a pH 7.3 (Fig. 19).

Per ogni campione di suolo è stata prelevata un'aliquota di 25 g alla quale sono stati aggiunti 50 ml di soluzione di DTPA. I campioni, dopo essere stati messi nell'agitatore per 2 h, sono stati centrifugati per 20 min a 3000 rpm e filtrati (filtri Whatman 589/3 da 125 mm) nelle falcon. Una volta acidificati al 2% con HNO₃ sono stati diluiti 10 e 100 volte.

Le frazioni biodisponibili di alcuni campioni che presentavano pH acido, sono state estratte con la procedura di Lakanen e Ervio (1971) per suoli acidi. Questo metodo (Metodo Ufficiale XXII.2 - Supplemento Ordinario G.U. N°248 del 21/10/1999) utilizza una soluzione estraente di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) e ammonio acetato, tamponata a pH 4.65. Il metodo risulta simile al precedente, eccezion fatta per le aliquote di campione e soluzione utilizzate, rispettivamente 10 g di suolo e 50 ml di soluzione di EDTA (Fig. 19).

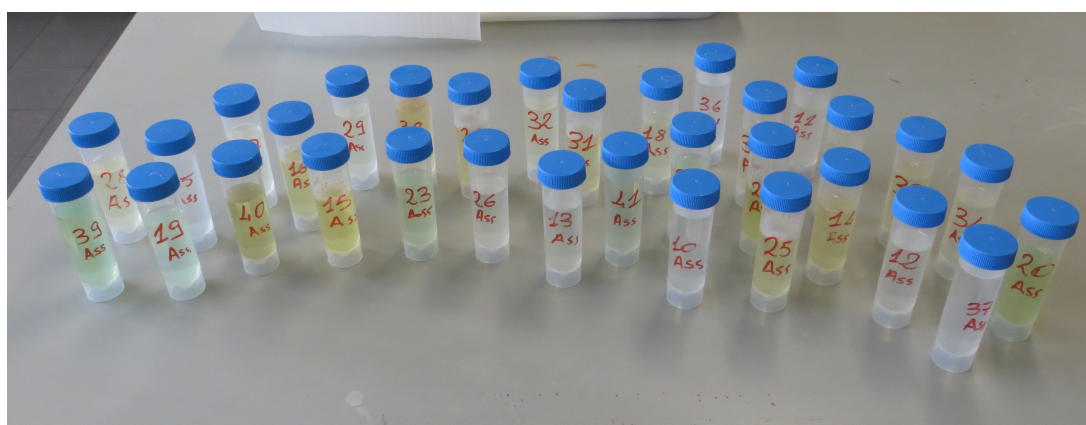


Fig. 19: Estratti frazioni biodisponibili con soluzione di DTPA ed EDTA.

Accuratezza e precisione del metodo sono state valutate grazie al materiale certificato NCSDC85102a (*Available Nutrient in Soil*), approvato dal *China National Analysis Centre for Iron and Steel*.

5.4.2 Analisi FAAS e GFAAS

Le soluzioni ottenute dall'estrazione in DTPA sono state analizzate in assorbimento atomico in fiamma utilizzando gli standard elencati nel paragrafo 5.3.2. Per l'analisi di cadmio e rame è stato necessario utilizzare anche la tecnica del fornello a grafite, a causa delle basse concentrazioni presenti nei campioni.

Le analisi delle concentrazioni di cadmio per i campioni estratti con una soluzione di EDTA hanno richiesto l'utilizzo di un correttore di matrice, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,20 mg a lettura). Questo onde evitare le forti perdite di analita per volatilizzazione durante la pirolisi, probabilmente dovute all'utilizzo di acido etilendiamminotetracetico.

In Tab. 11 sono riportati i valori del limite di rivelabilità ottenuti dalle analisi in assorbimento atomico.

Tabella 11: Valori della DL per i campioni di suolo.

Elemento	DL in FAAS		DL in GFAAS su estratti con DTPA		DL in GFAAS su estratti con EDTA	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
	mg L^{-1}	mg kg^{-1}	$\mu\text{g L}^{-1}$	mg kg^{-1}	$\mu\text{g L}^{-1}$	mg kg^{-1}
Cd	0,015	0,03	0,149	0,0003	0,333	0,0007
Cu	0,103	0,21	0,93	0,002		
Ni	0,072	0,15	4,29	0,009	2,04	0,004
Pb	0,24	0,49	1,05	0,002		
Zn	0,05	0,10				

1: DL calcolata sulla soluzione di lettura,

2: DL calcolata sul campione solido ed espressa in mg kg^{-1} .

In Tab. 12 sono riportati i valori di precisione e accuratezza calcolati sul materiale certificato NCSDC85102a. La tabella evidenzia dei buoni valori di recupero per tutti e cinque i metalli attestando la validità del metodo per l'analisi delle frazioni biodisponibili nei campioni di suolo.

Tabella 12: Valori relativi di accuratezza e precisione elaborati sul materiale certificato NCSDC85102a.

Elemento	N	Xm	SD	RSD	VC	Incertezza su VC	E	Recupero
		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹		%	%
Cd	4	0.035	0.0004	1.2	0.04	0.003	-14	86
Cu	4	0.95	0.023	2.4	1.17	0.07	-18	82
Ni	4	0.235	0.005	2.0	0.27	0.03	-13	87
Pb	4	1.05	0.06	5.5	1.7	0.2	-38	62
Zn	4	0.82	0.008	1.0	1.08	0.09	-24	76

N: numero repliche, Xm: valore medio delle repliche, SD: deviazione standard delle repliche, RSD: deviazione standard percentuale, VC: valore certificato, E: errore relativo percentuale,

$$\text{Incertezza su VC} = 3 * \text{deviazione standard} / \sqrt{\text{numero osservazioni}}$$

5.4.3 Preparazione campioni e analisi concentrazioni totali

L'analisi delle concentrazioni totali dei campioni di suolo è stata svolta grazie alla tecnica della fluorescenza a raggi X (XRF). Questa tecnica permette un'analisi accurata e non distruttiva di un'ampia gamma di elementi grazie allo studio della radiazione di fluorescenza X. Questa radiazione viene emessa dal campione in seguito al bombardamento con raggi X primari generati dallo strumento. Le analisi sono state svolte presso una struttura del Dipartimento BiGeA dell'Università di Bologna con uno spettrometro Panalytical Axios 4000 con tubo ad anticatodo di Rh.

I campioni di suolo precedentemente setacciati a due millimetri sono stati macinati ulteriormente con un mulino a masse in agata e, dopo aver prelevato 0.5 g di suolo e 5 g di acido bórico, sono stati pressati a formare delle pasticche analizzate poi in XRF.

Tra i 28 elementi e composti analizzati solo silice (SiO₂), biossido di titanio (TiO₂), ossido di alluminio (Al₂O₃), ossido ferrico (Fe₂O₃), ossido di magnesio (MgO), ossido di calcio (CaO), ossido di sodio (Na₂O), ossido di potassio (K₂O), anidride fosforica (P₂O₅), LOI (*Loss on Ignition*), Cu, Ni, Pb e Zn sono stati presi in considerazione per la descrizione dei suoli di questo studio. Di questi, quelli maggiori sono espressi in percentuale in peso dell'ossido (wt%) mentre gli elementi in traccia sono espressi in ppm. I valori delle concentrazioni sono stati determinati utilizzando una matrice di correzione secondo i metodi di Franzini et al. (1972, 1975), Leoni e Saitta (1979) e Leoni et al. (1982). La riproducibilità degli elementi maggiori è superiore al 7%, mentre la precisione e l'accuratezza degli elementi in traccia è migliore del 5%, ad eccezione degli elementi con una concentrazione pari o

inferiori a 10 ppm (10-15%). Per valutare la bontà del metodo è stato utilizzato uno standard di riferimento internazionale (NBS 1663a). Inoltre, i valori del limite di rivelabilità per molti degli elementi in traccia è pari a 3 ppm (Leoni e Saitta, 1976).

L'unico metallo pesante di cui non è stata analizzata la concentrazione totale in spettrometria a raggi X è il Cd, poiché è al di sotto di limite di rivelabilità dello strumento.

Il contenuto di sostanza organica e di carbonato presenti nei suoli campionati è stato determinato tramite la tecnica LOI (*Loss on Ignition*) (Heiri et al., 2001). La tecnica prevede l'inserimento del campione in un crogiuolo di platino all'interno di un forno ad alta temperatura (950 °C). La quantità di sostanza organica e di carbonio perso durante questo processo viene calcolata grazie alla differenza delle pesate prima e dopo l'inserimento del campione nel forno, esprimendo il valore in termini di percentuale. I valori ottenuti sono stati utilizzati per eliminare la parte volatile nel calcolo delle concentrazioni degli elementi analizzati in XRF.

5.5 Metodi di analisi dati

I dati ottenuti dalle analisi svolte in XRF e in assorbimento atomico, relative rispettivamente alle concentrazioni totali e biodisponibili del suolo, e alle concentrazioni totali nelle tre porzioni della pianta, sono stati elaborati grazie al software statistico Rstudio (Version 0.97.551-© 2009-2012 Rstudio, Inc.).

La distribuzione dei dati è stata illustrata grazie alla rappresentazione grafica a *boxplot*, o *box and whiskers* (diagramma a scatola e baffi), utilizzata in campo statistico per descrivere la distribuzione della popolazione di dati grazie a indici di dispersione e distribuzione. Il diagramma è costituito da un rettangolo suddiviso in due parti dal quale fuoriescono due segmenti. I limiti inferiore e superiore della “scatola” rappresentano rispettivamente il 25° e il 75° percentile, la linea che suddivide il *box* in due porzioni rappresenta la mediana dei valori, ovvero il 50° percentile, mentre le linee che fuoriescono dalla scatola, detti anche baffi (*whiskers*), i valori minimi e massimi.

Sono stati realizzati diagrammi *boxplot* per valutare le diverse capacità di accumulo della pianta e capire la distribuzione di Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nella frazione totale, biodisponibile e nelle tre porzioni della pianta.

Utilizzando il test di *Shapiro Wilk* (Shapiro and Wilk, 1965) è stata verificata la normalità dei dati. Questo è considerato un test molto efficiente soprattutto per campioni di piccola

taglia, che restituisce il valore della statistica W e un “*p-value*”. Quando $p < 0.05$ viene rifiutata l'ipotesi nulla (H_0), ovvero la variabile non presenta una distribuzione normale. Infine per valutare la correlazione tra le variabili è stato utilizzato il coefficiente di correlazione di *Spearman* (Spearman, 1904), valutando la significatività delle correlazioni ottenute con i valori critici per il coefficiente di correlazione.

Il software Qgis è stato utilizzato per la rappresentazione spaziale del set di punti di campionamento. I dati di concentrazione di alcuni elementi inoltre, sono stati utilizzati per realizzare delle mappe di distribuzione, in particolare la distribuzione delle concentrazioni di Zn e Pb nell'area di Montevicchio e le concentrazioni di Cu e Ni nell'area di Libiola..

Capitolo 6. Analisi Dati

Le analisi di laboratorio hanno fornito una discreta quantità di dati relativi alle concentrazioni totali, biodisponibili e ai quantitativi presenti nelle tre porzioni della pianta dei metalli oggetto di studio. I dati ottenuti dai tre siti, miniera di Montevecchio, miniera di Libiola e siti non contaminati, sono stati analizzati separatamente a causa delle forti differenze che li caratterizzano.

6.1 Dati concentrazioni totali

Le analisi svolte in XRF hanno permesso di valutare le concentrazioni totali degli elementi maggiori e dei metalli pesanti considerati in tale studio, valutando il livello di contaminazione dei siti minerari e la qualità dei siti di controllo.

Dal momento che i limiti delle CSC (concentrazioni soglia di contaminazione) previste dal Dlgs 152/2009 sono riferiti ad un'estrazione in acqua regia, per poter effettuare un confronto con tali valori è stato necessario convertirli in valori XRF. A tale scopo è stato utilizzato un software disponibile sul sito dell'istituto Federale per le scienze geologiche (BGR) della Repubblica Federale Tedesca (Utermann et al., 2000), il quale permette una conversione dei valori di alcuni metalli pesanti nei suoli estratti in acqua regia (pseudototali), in valori determinati con attacco HF (totali) e viceversa. I valori ottenuti sono delle approssimazioni dei valori riferiti ad estratti in acqua regia (Tab. 13).

Tab. 13: CSC del D.lgs 152 convertite in valori XRF grazie all'utilizzo del software del BGR

	A	B
	Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg-1 espressi come ss)	Siti ad uso Commerciale e industriale (mg kg-1 espressi come ss)
Nichel	132	549
Piombo	102	978
Rame	121	604
Zinco	168	1659

Grazie ai valori ricavati in Tab. 13 sono state elaborate, sia per il sito di Montevecchio sia per il sito di Libiola, delle mappe di distribuzione dei metalli pesanti più abbondanti.

Le mappe elaborate presentano 4 classi:

1. Valori al di sotto dei limite di legge della colonna A
2. Valori compresi tra i limiti di legge della colonna A e della colonna B
3. Valori compresi tra il limite di legge della colonna B e il suo valore duplicato
4. Valori al di sopra del valore duplicato del limite di legge della colonna B

In Tab. 14 vengono riportati i valori di minimo e massimo, media, mediana e deviazione standard relativi alla composizione chimica dei suoli del sito di Montevecchio, includendo anche i siti di controllo. Un quadro complessivo dei dati analitici è riportato in Allegato V.

Tabella 14: Composizione chimica dei suoli del sito di Montevecchio compresi Cu, Ni, Pb e Zn.

wt%	min-max	media	mediana	dev.st
SiO₂	43.38 – 85.34	60.53	59.31	9.94
TiO₂	0.13 -2.19	0.82	0.78	0.46
Al₂O₃	5.34 -24.63	17.97	19.51	5.40
Fe₂O₃	0.84 -8.68	5.40	5.23	1.96
MnO	0.08 -0.35	0.18	0.18	0.07
MgO	0.63 2.14	1.55	1.57	0.40
CaO	0.27 -3.45	1.19	1.04	0.97
Na₂O	0.58 2.44	1.24	1.11	0.52
K₂O	1.66 -5.97	3.89	4.18	1.37
P₂O₅	0.05 0.36	0.15	0.13	0.07
LOI	1.71 18.04	7.07	5.29	5.05

ppm	min-max	media	mediana	dev.st
Cu	1.5 – 282.4	71.05	46.30	73.17
Ni	4.60 – 65.70	37.36	40.20	14.66
Pb	20.9 – 3500	565.01	335.00	889.01
Zn	8.00 - 10500	4477.34	5150.00	3683.64

La composizione chimica dei suoli dell'area di Montevecchio è costituita essenzialmente da quarzo e minerali argillosi, ad eccezione del campione raccolto sulle dune di Piscinas, con una percentuale in peso di SiO₂ di 85.34%, indicando una composizione essenzialmente sabbiosa, quindi costituita soprattutto da quarzo. Concentrazioni di Zn e Pb superiori ai 4000 mg·Kg⁻¹ per lo Zn e 500 mg·Kg⁻¹ per il Pb, confermano l'elevato grado di contaminazione dell'area dovuto al rilascio di metalli da parte dei depositi e dei materiali di scarto derivanti dall'attività mineraria.

In Fig 20 è possibile vedere la distribuzione dei punti di campionamento evidenziati mediante idonea simbologia che permette di apprezzare i diversi livelli di concentrazione riscontrati. Le elevate concentrazioni di Zn rilevate corrispondono a zone strettamente connesse all'attività mineraria. I siti Mont3 e MV1, con concentrazioni comprese tra i 5000 mg·kg⁻¹ e i 10500 mg·kg⁻¹, si trovano nelle immediate vicinanze della miniera di Montevecchio, i cui versanti, in questa zona, sono ricchi di inerti estratti dalla miniera di cui solo una minima parte risulta colonizzata da vegetazione. Il campione Ingu 2, anch'esso fortemente contaminato, è stato raccolto in prossimità del pozzo di estrazione “Pozzo Casargiu”. Infine, l'ultimo sito che presenta concentrazioni di Zn estremamente elevate, 7500 mg·kg⁻¹ (sito MV3), è situato in un'area a valle della “Laveria Brassey”, costruita nel 1800 per la lavorazione dei minerali estratti da un nuovo giacimento di galena scoperto nella vicina località di Naracauli (www.provinciamediocampidano.it).

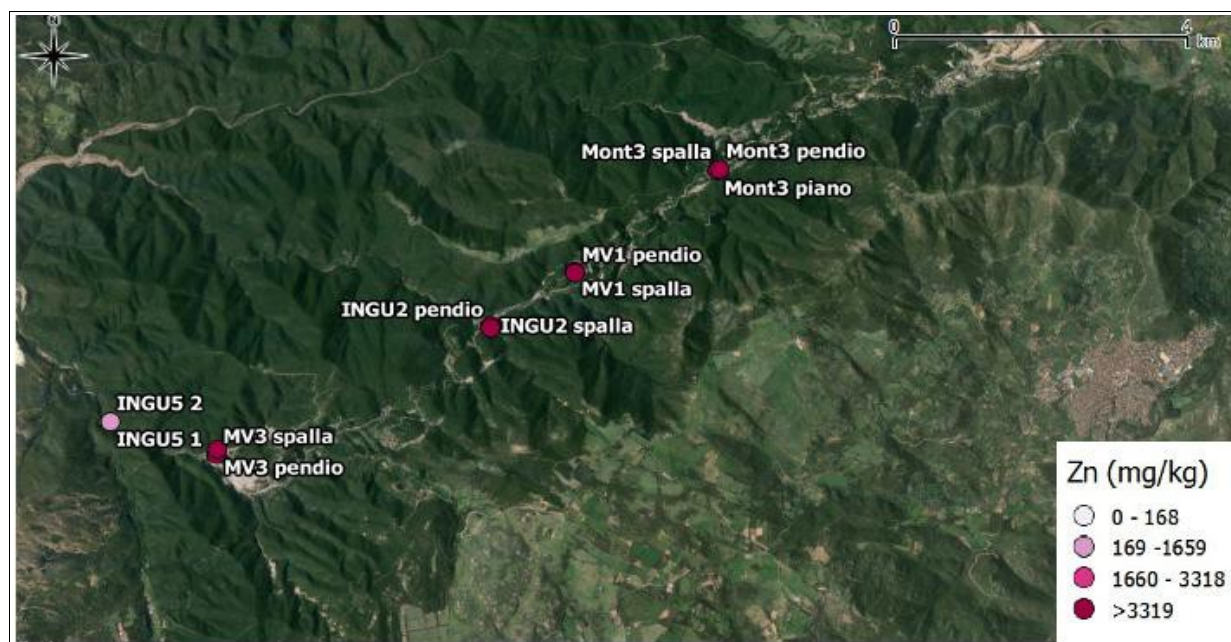


Fig. 20: Distribuzione delle concentrazioni totali di Zn nei suoli di Montevecchio.

In Fig. 21 è illustrata la concentrazione di Pb rilevata nei diversi siti della zona di Montevecchio. I siti Mont3 e MV3 evidenziano concentrazioni particolarmente elevate di Pb. Come è possibile osservare nel particolare di mappa relativo al sito MONT3, la presenza di Pb nelle diverse posizioni del deposito di inerti risulta fortemente disomogenea. In particolare, in corrispondenza del piano che è presente sulla sommità del cumulo, si sono registrate concentrazioni elevatissime. In corrispondenza della spalla del

pendio, la porzione morfologica maggiormente soggetta a fenomeni erosivi, le concentrazioni totali risultano notevolmente inferiori. Più in basso, in posizione di versante, l'effetto erosivo risulta ancora significativo ma non quanto verificato in posizione di spalla. La concentrazione di Pb totale riscontrata risulta, perciò, intermedia rispetto agli altri due siti. Una condizione analoga, anche se non evidente dalla mappa in Fig. 20, si riscontra per lo Zn.

Negli altri siti dove si è provveduto ad effettuare un campionamento in due posizioni del versante, spalla e pendio (MV1, Ingu2 e MV3), si evidenziano, analogamente al sito Mont3, concentrazioni di Zn e Pb più elevate nella zona di pendio che in quella della spalla, maggiormente soggetta a fenomeni di erosione.

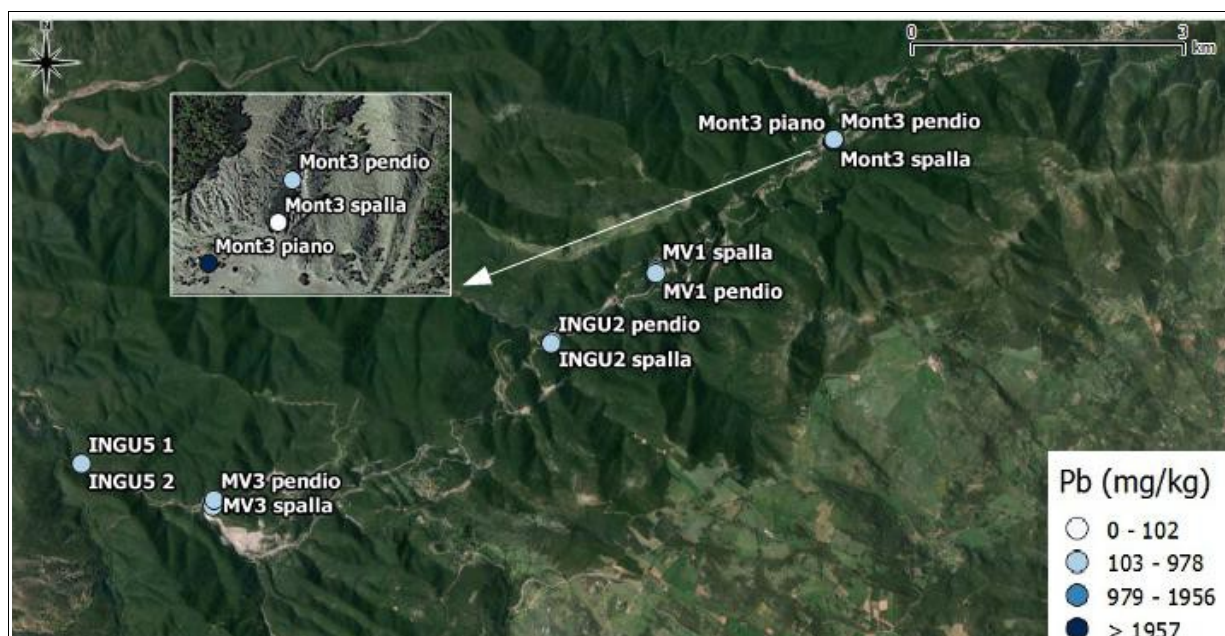


Fig. 21: Distribuzione delle concentrazioni totali di Pb nei suoli di Montevecchio.

Le concentrazioni di Ni e Cu lungo i tre punti del versante del sito Mont3 (piano, spalla e pendio) presentano invece un diverso andamento: non ci sono rilevanti differenze nelle concentrazioni totali di Ni rinvenute nei tre punti del versante, mentre le concentrazioni totali di Cu sono più elevate nella zona del piano e gradualmente inferiori in spalla e pendio, forse a causa dell'azione dei fenomeni erosivi e di dilavamento.

Una condizione analoga si riscontra nei siti MV1, Ingu2, MV3, dove sono state campionate due porzioni di versante (spalla e pendio); anche in tal caso le concentrazioni totali di Ni

sono simili nei due punti del versante, mentre le concentrazioni di Cu sono generalmente più elevate nella zona del pendio.

I campioni prelevati nei siti di controllo presso i Basalti Guspini, dune Piscinas e strada forestale presentano concentrazioni totali di Zn e Pb nettamente inferiori rispetto a quanto verificato nei siti minerari. I valori di Zn totale risultano pari rispettivamente a 166 mg·kg⁻¹, 8mg·kg⁻¹ e 129 mg·kg⁻¹ e, per il Pb totale, pari rispettivamente a 90 mg·kg⁻¹, 44 mg·kg⁻¹ e 21 mg·kg⁻¹. Sempre i campioni prelevati nei siti di controllo, inoltre, presentano concentrazioni di Ni e Cu analoghe ai campioni provenienti dal distretto minerario, confermando la loro attendibilità come siti di riferimento.

Relativamente alla zona mineraria di Libiola, in Tab. 15 vengono riportati i valori di minimo e massimo, media, mediana e deviazione standard, relativi alla composizione chimica dei suoli campionati.

Tabella 15: Composizione chimica dei suoli del sito di Libiola compresi Cu, Ni, Pb e Zn. .

wt%	min-max	media	mediana	dev.st
SiO₂	30.33 -52.28	37.58	36.26	6.85
TiO₂	0.21 -1.55	0.90	0.94	0.49
Al₂O₃	5.72 -17.79	10.97	11.17	3.88
Fe₂O₃	3.37 -22.79	14.34	15.50	7.26
MnO	0.09-0.19	0.15	0.16	0.03
MgO	2.6-26.56	13.53	12.76	8.88
CaO	0.64-24.17	4.07	1.31	8.13
Na₂O	0.32-1.04	0.59	0.55	0.27
K₂O	0.05-1.04	0.73	0.39	0.90
P₂O₅	0.05-0.30	0.16	0.17	0.08
LOI	13.55-0.30	16.99	16.25	2.87

ppm	min-max	media	mediana	dev.st
Cu	46 – 3100	1225.80	1200.00	1071.55
Ni	76.6 – 1920	645.10	338.25	689.25
Pb	14.7 – 82.4	41.01	34.80	22.95
Zn	75.6 – 510	221.98	152.95	170.30

Dalle analisi delle concentrazioni totali dei suoli di Libiola è possibile distinguere anche da un punto di vista chimico la composizione delle due principali tipologie di substrati che

caratterizzano l'area, metamorfico e con precipitazioni a solfuri. Un quadro complessivo dei dati analitici è riportato in Allegato VI.

Anche in tal caso sono state realizzate due mappe di distribuzione (Fig. 22 e Fig. 23) degli elementi più abbondanti grazie ai valori ricavati in Tab. 13.

I suoli campionati su substrato di natura metamorfica (L1 e L2, in Fig. 22) presentano contenuti significativi di MgO pari rispettivamente al 26.50 (wt%) e al 25.09 (wt%) e di Ni pari rispettivamente a 1920 mg·kg⁻¹ e 1550 mg·kg⁻¹. Tali valori sono legati alla composizione delle rocce presenti come serpentiniti, che presentano percentuali di magnesio generalmente superiori al 18%, e cloritoscisti; entrambe sono rocce ultrafemiche di natura metamorfica all'interno delle quali è possibile trovare concentrazioni di Ni generalmente molto elevate.



Fig. 22: Distribuzione delle concentrazioni totali di Ni nei suoli dei siti di Libiola.

I substrati giallo-ocra invece presentano valori di Cu e Fe₂O₃ molto più elevati, connessi ai fenomeni di precipitazione di solfuri e, analogamente ai suoli di Montevecchio, alla presenza di materiale di scarto risultante dall'attività estrattiva (Fig. 23). I campioni prelevati su questa tipologia di substrati presentano pH acidi dovuti all'ossidazione della pirite (FeS₂), mentre la precipitazione dei solfuri è associata soprattutto all'ossidazione della calcopirite (CuFeS₂) (Blowes et al., 2003).



Fig. 23: Distribuzione delle concentrazioni totali di Cu nei suoli dei siti di Libiola.

Anche nei substrati di deposizioni a solfuri le concentrazioni totali di nichel sono piuttosto elevate (tra $244 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $450 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ciò potrebbe essere dovuto alla presenza di calcopirite e pirite che spesso possono contenere quantità significative di questo metallo. (Alloway, 2013).

Inoltre, il campione di controllo prelevato dall'aiuola pubblica nei pressi di Sesti Levante ha evidenziato concentrazioni di Ni e Zn pari o superiori ai valori ottenuti dai campioni di miniera (rispettivamente $239 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ per il Ni e $197 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ per lo Zn), e valori di Cu molto elevati ($159 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) rispetto al bianco raccolto nella frazione di S. Vittoria di Libiola ($46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Per tali motivi il campione non potrà essere considerato come un sito di controllo.

Infine, i valori ottenuti dalle analisi dei siti non minerari hanno dimostrato che il campione prelevato nel sito di Perugia presenta valori di Cu e Zn ($86.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Cu e $388.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Zn) molto più elevati rispetto agli altri campioni; perciò, anche in tal caso, il campione non può rappresentare un sito di controllo. In Tab. 16 vengono riportati i valori di minimo e massimo, media, mediana e deviazione standard relativi ai siti non minerari. Un quadro complessivo dei dati analitici è riportato in Allegato VI.

Tabella 16: Composizione chimica dei suoli dei siti non minerari compresi Cu, Ni, Pb e Zn.

wt%	min-max	media	mediana	dev.st
SiO₂	22.23-52.21	40.49	42.01	8.21
TiO₂	0.34-0.64	0.54	0.57	0.09
Al₂O₃	7.3-14.88	11.81	12.66	2.37
Fe₂O₃	2.44-5.23	4.32	4.53	0.88
MnO	0.1-0.16	0.13	0.13	0.02
MgO	1.49-4.08	3.23	3.33	0.76
CaO	6.57-30.84	15.61	13.45	7.38
Na₂O	0.65-1.21	0.86	0.78	0.21
K₂O	0.96-2.51	1.93	2.11	0.45
P₂O₅	0.13-0.20	0.16	0.16	0.02
LOI	13.49-33.45	20.93	20.41	5.56

ppm	min-max	media	mediana	dev.st
Cu	22.3 – 86.10	41.66	32.70	21.33
Ni	47.1 – 79.8	62.23	63.50	11.00
Pb	17 – 39.9	24.49	21.30	7.88
Zn	55.3 – 388.5	113.27	80.10	103.92

6.2 Dati estrazioni in DTPA ed EDTA

La determinazione delle frazioni biodisponibili dei campioni di suolo è stata effettuata, come detto in precedenza, mediante un'estrazione con una soluzione di DTPA; solo per alcuni suoli con un pH particolarmente acido è stata applicata anche un'altra metodica di estrazione che utilizza una soluzione di EDTA. L'analisi dati e l'analisi statistica sono state condotte solo sui campioni estratti in DTPA, dato che il metodo è stato applicato all'intero set di campioni. In Tab. 17 vengono riportati i valori delle concentrazioni dei quattro campioni analizzati dopo l'estrazione con EDTA a confronto con i valori ottenuti dalla tecnica di estrazione con DTPA.

Tabella 17: Confronto concentrazioni mg kg^{-1} ottenute con estrazione in EDTA e in DTPA.

S.E.	Campione			
	Basalti Guspini	L4	L6	L7
Cu				
EDTA	1.03	202.48	69.64	98.25
DTPA	0.86	179.05	63.71	82.16
Ni				
EDTA	0.245	2.742	4.158	9.377
DTPA	0.352	3.804	5.485	11.589
Pb				
EDTA	15.1	8.9	8.9	0.7
DTPA	10.6	2.6	6.3	0.0
Zn				
EDTA	23.32	5.19	6.90	20.33
DTPA	7.83	5.79	8.09	22.56
Cd				
EDTA	0.153	0.029	0.149	0.071
DTPA	0.130	0.103	0.361	0.228

S.E: soluzione estraente;

Basalti Guspini (campione di controllo Montevecchio a pH 6.22) ;

L4, L6, L7: campioni del sito di Libiola con pH acido (pH 4.5-5.7).

L'estrazione in EDTA restituisce concentrazioni superiori rispetto ai campioni estratti in DTPA per quanto riguarda Cu e Pb. Per il Ni, l'estrazione in EDTA restituisce valori inferiori rispetto all'estrazione in DTPA mentre, al riguardo di Zn e Cd, l'estrazione in EDTA restituisce valori maggiori per il sito dei Basalti Guspini ma inferiore per i siti di Libiola, forse a causa del diverso pH che presentano i due siti.

Dal momento che non sono stati trovati in commercio materiali certificati per i metalli estraibili in EDTA con metodo Lakanen et Ervio (1971), non è stato possibile determinare precisione e accuratezza per tale metodo.

Grazie ai dati ottenuti dall'estrazione delle frazioni biodisponibili è stato possibile calcolare per ogni raggruppamento di campioni (Montevecchio, Libiola, siti non minerari) la percentuale del contenuto biodisponibile rispetto a quello totale (Tab. 18).

Tabella 18: Percentuale del contenuto biodisponibile rispetto al contenuto totale.

Percentuale del contenuto biodisponibile				
	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn
Montevecchio	5.33	1.19	7.43	6.83
Libiola	5.03	2.22	10.03	4.50
SNM	9.97	0.80	10.77	4.14

SNM: siti non minerari.

La percentuale della frazione biodisponibile rispetto al contenuto totale di Cu, Ni, Pb e Zn nei tre siti non presenta particolari differenze, ad eccezione della percentuale biodisponibile di Ni e Cu nei siti non minerari. Infatti, in tali siti il Ni presenta un ordine di grandezza inferiore rispetto alle percentuali di contenuto biodisponibile di Montevecchio e Libiola, mentre la percentuale di Cu biodisponibile risulta superiore. Inoltre, la percentuale di Pb biodisponibile nei suoli del sito sardo è inferiore rispetto agli altri due siti. Solo grazie ai coefficienti di correlazione sarà possibile spiegare queste particolari condizioni.

In Tab 19 vengono riportati i valori di media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo relativi alle concentrazioni biodisponibili dei cinque metalli nei tre siti, Montevecchio, Libiola e siti non minerari. In Allegato VII vengono riportati i valori complessivi delle estrazioni effettuate in DTPA.

Tabella 19: Valori min-max, media, mediana e deviazione standard relativi a Cu, Ni, Pb, Zn e Cd della frazione biodisponibile nei tre siti, Montevecchio, Libiola e siti non minerari.

Parametri	Montevecchio	Libiola	SNM
Cu			
min-max	0.03 – 11.07	1.11 – 179.05	0.57 - 12.52
media	3.79	61.68	4.15
mediana	3.45	62.43	2.61
dev.st.	3.24	56.59	3.98
Ni			
min-max	0.01 – 1.23	0.14 – 46.62	0.16 – 1.14
media	0.45	14.35	0.50
mediana	0.37	4.73	0.47
dev.st.	0.30	18.91	0.29
Pb			
min-max	0.3 – 247.26	0.00 – 9.57	0.75 – 11.22
media	41.99	4.11	2.64
mediana	14.57	4.44	1.40
dev.st.	63.87	3.68	3.30
Zn			
min-max	0.54 – 627.51	1.14 – 23.80	0.14 – 31.85
media	305.63	9.98	4.69
mediana	287.66	7.58	1.39
dev.st.	249.44	8.58	10.22
Cd			
min-max	0.05 – 6.65	0.06 – 0.36	0.04 – 0.21
media	2.77	0.18	0.10
mediana	1.99	0.19	0.08
dev.st.	2.48	0.10	0.06

SNM.: siti non minerari

La tabella 19 mostra che nei siti minerari le frazioni biodisponibili più elevate sono quelle relative ai metalli più abbondanti presenti, Pb e Zn nei suoli del sito di Montevecchio e Cu e Ni nei suoli del sito di Libiola. Inoltre nei tre siti le concentrazioni più elevate di Cd biodisponibile si trovano nei campioni raccolti in Sardegna; non si è in possesso di dati sul contenuto totale di Cd, ma l'elevata presenza potrebbe essere legata alla blenda, di cui questo metallo ne costituisce un'impurità significativa (3%).

6.3 Dati relativi al materiale vegetale

Per ogni pianta campionata della specie *D. viscosa* sono state determinate le concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd presenti in radici, fusto e foglie. In Tab.20 e in Tab.21 sono riportati il valore massimo e minimo e il calcolo dei valori di media, mediana e deviazione standard.

Tabella 20: Valori min-max, media, mediana e deviazione standard relativi a Cu, Ni, Pb nelle tre porzioni della pianta per i tre siti espressi in mg kg⁻¹.

Matrice	Parametri	Montevecchio	Libiola	SNM
Cu				
Radici	min-max	4.43 – 16.04	16.63 – 397.90	8.34 – 14.50
	media	8.44	117.93	11.30
	mediana	7.65	83.22	11.48
	dev.st.	3.68	129.18	1.90
Fusto	min-max	3.2 – 9.99	12.58 – 36.07	4.89 – 15.47
	media	5.74	22.09	8.11
	mediana	5.36	17.70	7.45
	dev.st.	1.70	9.90	3.27
Foglie	min-max	8.81 – 40.3	14.27 – 113.09	9.12 – 20.97
	media	16.82	59.95	14.07
	mediana	14.65	54.34	14.47
	dev.st.	8.99	37.69	3.28
Ni				
Radici	min-max	0.2 – 3.45	3.16 – 93.35	1.16 – 7.41
	media	1.61	37.79	2.73
	mediana	1.59	28.55	2.35
	dev.st.	0.95	34.37	1.86
Fusto	min-max	0.27 – 2.51	1.72 – 37.55	0.37 – 2.7
	media	1.17	14.61	1.58
	mediana	0.97	7.95	1.73
	dev.st.	0.66	14.19	0.71
Foglie	min-max	1.88 – 7.75	4.93 – 75.26	1.01 – 4.01
	media	4.07	37.43	2.37
	mediana	3.82	35.52	2.45
	dev.st.	1.73	28.49	1.01

Tabella 21: Valori min-max, media, mediana e deviazione standard relativi a Pb, Zn, Cd nelle tre porzioni della pianta per i tre siti espressi in mg kg⁻¹.

Matrice	Parametri	Montevecchio	Libiola	SNM
Pb				
Radici	min-max	1.34 – 53.12	1.64 – 51.89	0.04 – 1.17
	media	13.96	11.21	0.46
	mediana	4.72	2.81	0.64
	dev.st.	17.15	17.39	0.40
Fusto	min-max	0.51 – 31.17	0.23- 2.59	0.04 – 1.68
	media	7.86	1.03	0.54
	mediana	5.67	0.67	0.31
	dev.st.	9.23	0.84	0.67
Foglie	min-max	3.21 – 185.06	0.58 – 15.58	0.04 – 1.8
	media	56.24	4.34	0.50
	mediana	42.17	2.64	0.37
	dev.st.	56.49	4.87	0.56
Zn				
Radici	min-max	10.24 – 417.13	15.32 – 232.05	6.72 – 39.27
	media	152.02	68.23	16.81
	mediana	135.18	38.87	15.30
	dev.st.	126.31	70.54	11.15
Fusto	min-max	5.65 – 264.12	15.36 – 131	6.82 – 36.94
	media	119.50	49.69	20.02
	mediana	110.42	40.04	15.36
	dev.st.	91.98	37.43	11.40
Foglie	min-max	43.06 – 1776.91	46.77 – 208.99	26.79 – 103.06
	media	719.27	90.53	56.45
	mediana	703.27	66.42	42.48
	dev.st.	584.32	53.77	25.55
Cd				
Radici	min-max	0,28 11.82	0.23 -2.78	0.05 – 0.42
	media	4.90	0.74	0.16
	mediana	5.15	0.32	0.14
	dev.st.	3.95	0.87	0.12
Fusto	min-max	0.15 – 13.54	0.21 – 2.62	0.04 – 0.32
	media	5.34	0.80	0.15
	mediana	5.27	0.46	0.13
	dev.st.	4.39	0.83	0.09
Foglie	min-max	0.34 – 17.13	0.19 – 2.62	0.06 – 0.55
	media	8.36	0.83	0.26
	mediana	9.50	0.31	0.27
	dev.st.	6.25	0.94	0.16

Dai dati in Tab 20 e Tab. 21 si evince che la specie *Dittrichia viscosa* presenta, in linea generale, un accumulo di metalli a livello fogliare molto più marcato rispetto alle concentrazioni presenti in radici e fusto.

Questo andamento si evidenzia, nel caso dei campioni prelevati dal sito di Montevecchio, per tutti e cinque i metalli. I risultati ottenuti sono in linea con quelli riportati nello studio di Barbaferi et al. (2011), nel quale si osserva una netta differenza di accumulo tra foglie e le altre porzioni della pianta, nel caso di Zn, Pb e Cd, anche se i quantitativi assorbiti, ottenuti in questo studio, sono inferiori.

Nel sito di Libiola e nei siti non minerari invece questa tendenza non è confermata. I campioni del sito ligure di fatto evidenziano, a confronto con quelli sardi e quelli provenienti dai siti non minerari, un maggiore accumulo di Cu e Pb a livello radicale; inoltre, l'assorbimento di Ni sia nei campioni dei siti non minerari sia in quelli liguri presenta la stessa concentrazione a livello radicale e a livello fogliare. Il differente livello di accumulo negli individui vegetali campionati a Libiola potrebbe essere legato al prematuro stadio fenologico che presenta tale specie nel mese di luglio, rispetto ai campioni sardi e ai siti non contaminati, prelevati in un momento stagionale più avanzato, in piena fase di fioritura. Le eventuali correlazioni tra l'accumulo a livello radicale e la composizione chimica del suolo, evidenziate mediante i coefficienti di correlazione di Spearman, vengono espone in altra parte del testo. Per avere un quadro complessivo del contenuto totale dei cinque metalli all'interno delle piante campionate si rimanda all'Allegato VIII e Allegato IX

In Tab. 22 vengono riportati i quantitativi totali di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd espressi in mg contenuti all'interno delle porzioni di pianta di *D. viscosa* campionate a Montevecchio.

Tabella 22: Peso dei cinque metalli pesanti all'interno dei campioni vegetali di Montevecchio.

ID	Pianta totale	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
	g	mg	mg	mg	mg	mg
Mont3 piano	34.32	0.49	0.06	2.23	6.44	0.33
Mont3 spalla	22.97	0.13	0.04	0.71	4.69	0.06
Mont3 pendio	408.71	2.52	0.33	5.91	37.14	1.90
Strada forestale	87.26	0.58	0.19	0.15	0.89	0.03
MV1 pendio	137.39	1.24	0.21	2.70	21.19	1.20
MV1 spalla	200.51	1.74	0.27	1.20	48.40	2.37
INGU2 spalla	109.45	0.78	0.21	1.33	26.47	0.86
INGU2 pendio	127.81	0.88	0.31	3.31	35.46	1.13
MV3 spalla	73.45	0.62	0.11	0.72	10.71	0.86
MV3 pendio	30.77	0.55	0.09	1.64	5.98	0.25
INGU5 1	12.63	0.16	0.02	0.09	0.56	0.02
INGU5 2	35.50	0.28	0.05	0.21	1.12	0.06
Guspini Basalti	433.23	2.72	0.71	0.70	3.47	0.16
Piscinas Dune	55.94	0.28	0.17	0.07	1.27	0.02

La Tab. 22 mostra che in relazione al peso totale della porzione di pianta campionata (espresso in g di peso secco) la quantità di metalli pesanti all'interno è molto esigua (espressa in mg). È da ricordare che per motivi logistici i campioni vegetali portati in laboratorio in molti casi corrispondono solo ad una porzione dell'intero individuo presente nel sito di campionamento e che quindi il peso riportato rappresenta un valore inferiore rispetto a quello totale dell'individuo.

6.4 Analisi statistiche

I set di dati ottenuto dalle analisi eseguite in assorbimento atomico e in spettroscopia a raggi X è stato suddiviso in tre matrici: Sardegna, Libiola e siti non contaminati.

Grazie all'elaborazione di diagrammi *boxplot* (*box and whiskers*) è stata valutata la distribuzione dei dati, con l'applicazione del *test di Shapiro Wilks* è stata valutata la normalità dei dati e infine sono state elaborate matrici di correlazione per evidenziare eventuali correlazioni tra le variabili (per i risultati del test di *Shapiro Wilk* si rimanda all'Allegato X).

6.4.1 Boxplot

Nei grafici *boxplot* vengono rappresentate, per ognuno dei cinque metalli, le concentrazioni totali (ppm) presenti in radici, fusto e foglie e frazione biodisponibile e contenuto totale presente nel suolo, per ciascuna delle tre aree oggetto di studio.

Sono stati realizzati *box plot* separati per rappresentare i campioni di controllo e i campioni prelevati direttamente su substrati di miniera per i siti di Montevecchio e Libiola; in tal modo sarà possibile effettuare un confronto tra gli ipotetici valori naturali dei suoli campionati nell'area, rispetto ai suoli contaminati dall'attività mineraria.

Il grafico *boxplot* relativo alla distribuzione del contenuto totale di Cu, Ni, Pb e Zn nei siti di Montevecchio (Fig.24) mette in evidenza, come già confermato precedentemente, che le concentrazioni totali di Zn sono di molto superiori rispetto agli altri elementi, seguite per quantità dalla presenza di Pb. Tale aspetto è legato alle caratteristiche geologiche dei substrati minerari, caratterizzati da blenda e galena.

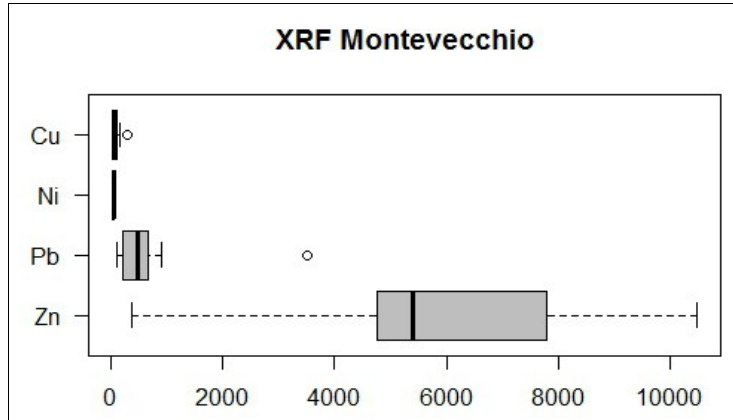


Fig. 24: Concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb e Zn nei siti di Montevecchio. Valori espressi in ppm.

Nella Fig. 25 si nota invece come le concentrazioni dei siti di controllo prelevati a Montevecchio siano nettamente inferiori a quelle dei siti minerari di uno o due ordini di grandezza. Anche nei campioni di controllo gli elementi più abbondanti sono Zn e Pb, analogamente ai siti contaminati.

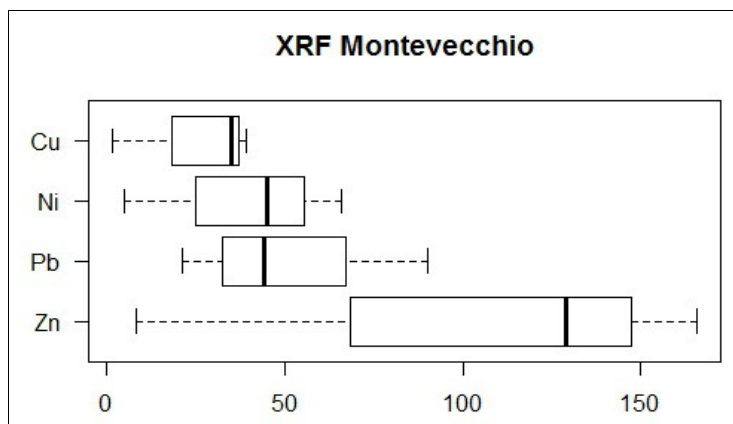


Fig. 25: Concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb e Zn nei siti di controllo di Montevecchio. Valori espressi in ppm.

La distribuzione dei quattro metalli nel sito di Libiola (Fig. 26) rispecchia le caratteristiche delle due tipologie di substrati rinvenute nel distretto minerario: la prima costituita da mineralizzazioni a calcopirite con elevata presenza di Cu, la seconda caratterizzata da substrati metamorfici con rocce ultrafemiche ad elevato contenuto di Ni. L'elevata

variabilità nella distribuzione di entrambi i metalli è dovuta alla forte differenza che caratterizza i due substrati e all'esiguo numero di campioni prelevati dal sito di Libiola.

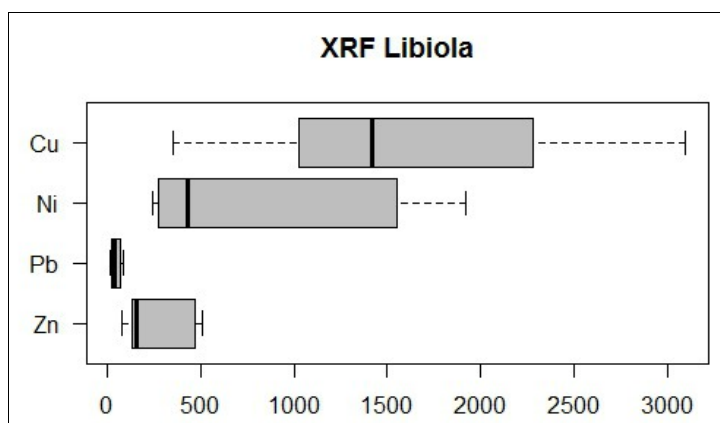


Fig. 26: Concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb e Zn nei siti di Libiola. Valori espressi in ppm.

In Fig. 27 viene rappresentata la distribuzione dei siti di controllo di Libiola; l'elevata variabilità è data dall'esiguo numero di campioni e dagli elevati valori del sito campionato nell'aiuola di Sestri Levante che, come detto in precedenza, non può essere considerato un vero e proprio bianco.

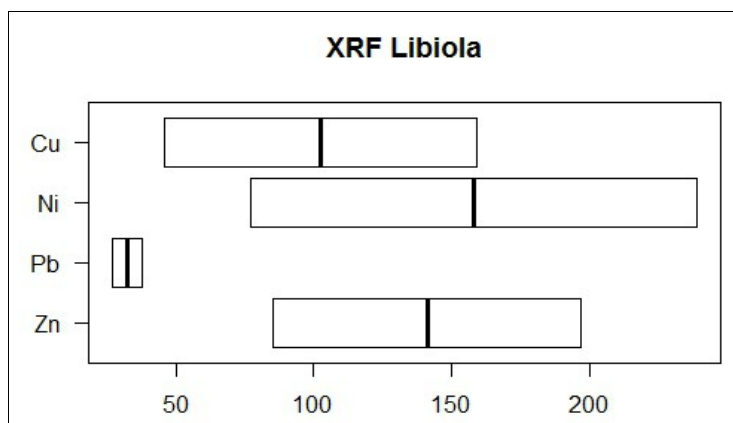


Fig. 27: Concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb e Zn nei siti di controllo di Libiola. Valori espressi in ppm.

La Fig. 28, relativa ai siti non minerari, evidenzia che le concentrazioni dei quattro metalli sono poco variabili e con valori relativamente bassi. L'outlier nella distribuzione dello Zn è relativo al campione proveniente dal sito di Perugia che, come già accennato in precedenza, non può rappresentare un vero e proprio sito di controllo.

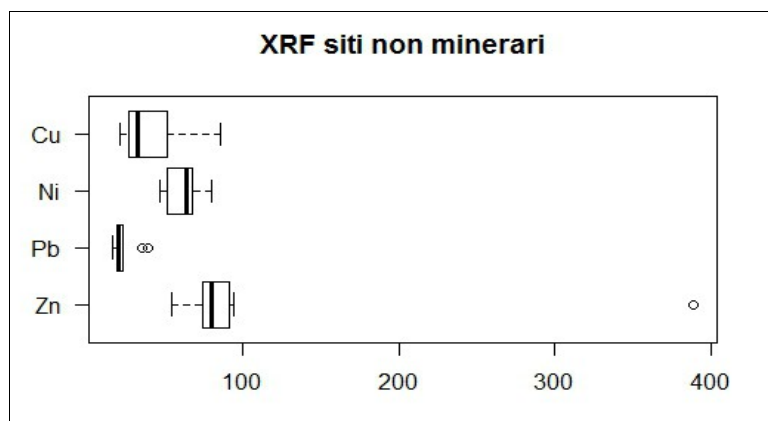


Fig. 28: Concentrazioni totali di Pb, Zn, Cu e Ni nei suoli dei siti non minerari. Valori espressi in ppm.

I *box plot* evidenziano che il contenuto di Zn e Pb nei siti di Montevercchio è di uno o due ordini di grandezza maggiore rispetto ai siti di Libiola e ai siti non minerari. Lo stesso vale per il contenuto di Cu e Ni nei siti di Libiola, nettamente superiore al contenuto presente negli altri due siti.

Anche nel caso dei boxplot relativi alla frazione biodisponibile, e alle tre matrici vegetali (radici, fusto e foglie), vengono messi a confronto, per il sito di Montevercchio e il sito di Libiola, i valori ottenuti dall'analisi dei campioni raccolti su suolo minerario con quelli dei campioni di controllo.

La distribuzione *box plot* in Fig. 29 rappresenta l'andamento del contenuto di Cu nei campioni prelevati a Montevercchio. L'assorbimento all'interno della pianta si concentra in gran parte a livello fogliare, seguito da radici e fusto. È da notare che l'assorbimento nelle foglie è soggetto a forte variabilità, a differenza di quanto avviene nel fusto.

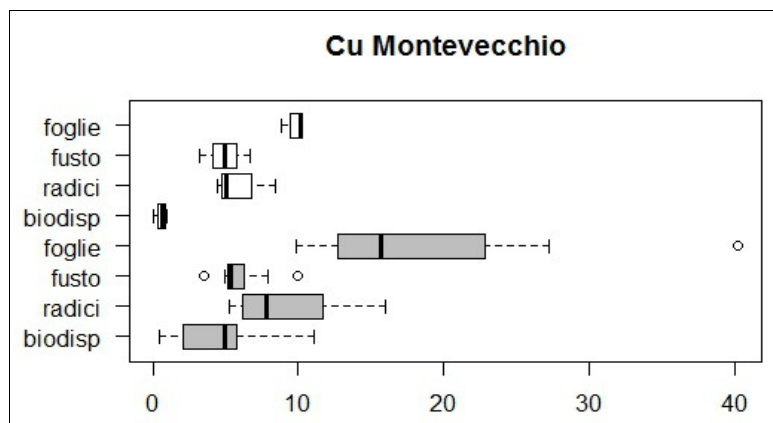


Fig. 29: Concentrazione totale di Cu nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Montevecchio. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

Nel grafico relativo al sito di Libiola (Fig. 30) l'andamento, come detto in precedenza, si inverte. Le più alte concentrazioni si riscontrano a livello radicale, anche in tal caso soggette a forte variabilità; l'accumulo a livello fogliare, invece, è nettamente inferiore.

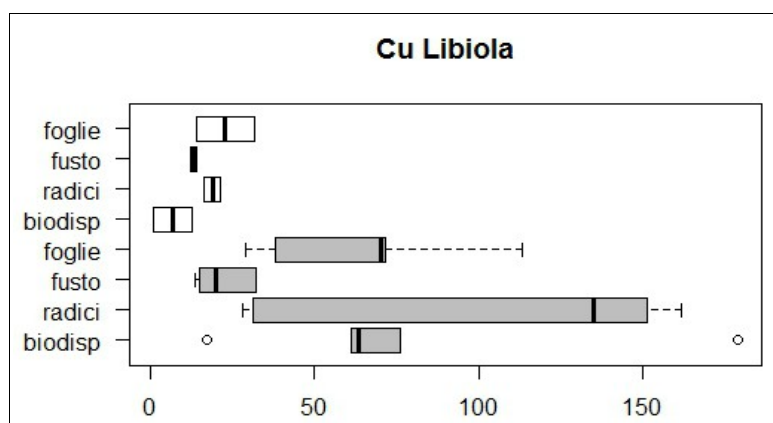


Fig. 30: Concentrazione totale di Cu nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Libiola. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

I siti non minerari (Fig. 31) presentano analogamente ai siti sardi un accumulo più elevato a livello fogliare rispetto alle altre porzioni della pianta ed un'elevata variabilità per le concentrazioni biodisponibili. Tale distribuzione è dovuta alla forte variabilità dei campioni provenienti da siti molto diversi per caratteristiche chimiche e geografiche. Ciò è confermato anche dalla presenza di molti *outliers*. Di fatto, in tutti e tre i siti la

concentrazione di Cu nel fusto è minima. Le basse concentrazioni potrebbero essere correlate al fatto che tale porzione rappresenta un struttura di collegamento tra radici e foglie ricca di tessuti conduttori deputati al trasporto di linfa, quindi l'accumulo a tale livello è molto basso.

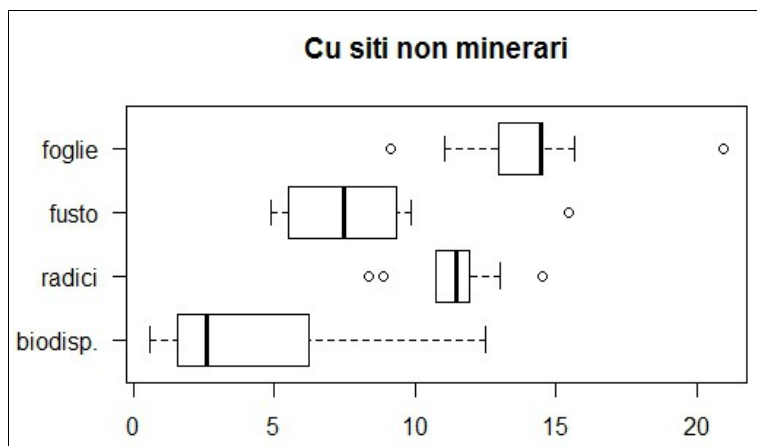


Fig. 31: Concentrazione totale di Cu nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti non minerari. Valori espressi in ppm.

Dal momento che le foglie e la parte apicale del fusto di *D. viscosa* deperiscono e si seccano nel periodo autunnale-invernale, alla nascita delle nuove foglie la pianta impiegherà del tempo per trasferire il contenuto di metalli rimasto nelle radici alla parte aerea della pianta. Per tale motivo, la differenza tra l'assorbimento di Cu tra i campioni di Libiola e quelli di Montevecchio e dei siti non minerari, potrebbe essere legato al più precoce stadio fenologico e alla piccola taglia delle piante campionate nel mese di luglio.

In Fig. 32 il grafico mostra che, anche nel caso del Ni, nei campioni di Montevecchio ci sia un elevato accumulo a livello fogliare soggetto tuttavia a forte variabilità; la frazione biodisponibile inoltre, presenta valori molto bassi e poco variabili. La differenza tra i controlli e i campioni minerari non presenta grandi differenze per tale elemento, non particolarmente abbondante nei suoli di Montevecchio.

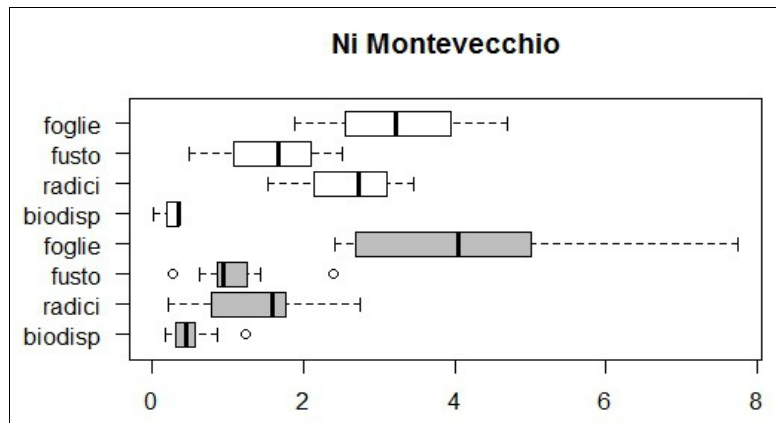


Fig. 32: Concentrazione totale di Ni nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Montevecchio. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

La Fig. 33 mostra, per la distribuzione delle concentrazioni totali di Ni nei campioni di Libiola, un analogo accumulo in foglie e radici. Le concentrazioni presenti in frazione biodisponibile, radici, fusto e foglie sono soggette ad una forte variabilità. Ciò potrebbe essere legato alla differenza che caratterizza i due substrati presenti nella miniera, uno di tipo metamorfico e uno caratterizzato da precipitati di solfuri dove le concentrazioni di Ni sono inferiori.

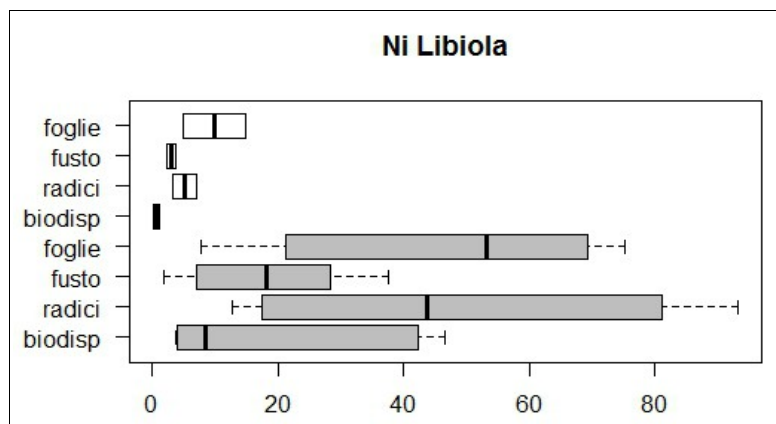


Fig. 33: Concentrazione totale di Ni nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Libiola. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

Anche nel caso dei siti non minerari in Fig. 34 si nota un analogo accumulo a livello radicale e fogliare. Analizzando i singoli valori si evidenzia che un solo campione presenta

concentrazioni particolarmente elevate nelle radici. Eliminando l'outlier il grafico presenta un andamento analogo ai siti di Montevecchio, ovvero si osserva un maggiore accumulo a livello fogliare.

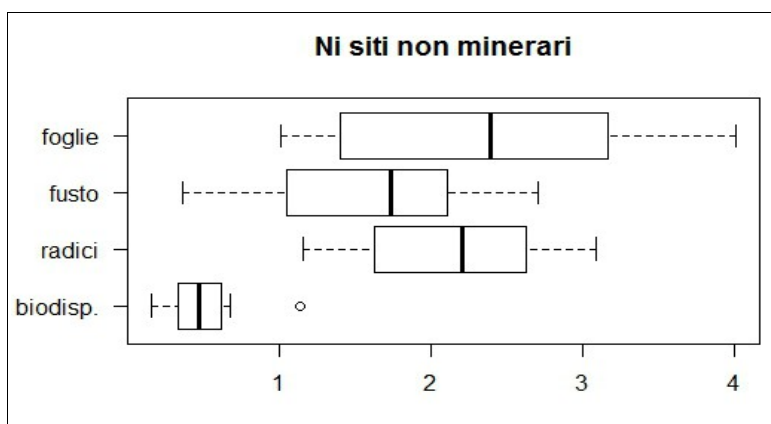


Fig. 34: Concentrazione totale di Ni nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nei suoli dei siti non minerari. Valori espressi in ppm.

In Fig. 35, nel *boxplot* del Pb relativo ai campioni di Montevecchio, si evidenzia un andamento simile a quello visto in precedenza per quanto riguarda Ni e Cu nei siti sardi, quindi con un accumulo di Pb soprattutto a livello fogliare, soggetto a forte variabilità. Le concentrazioni di Pb presenti a livello radicale sono inferiori rispetto al quantitativo biodisponibile. Questo potrebbe indicare che il metallo una volta assorbito dalle radici venga facilmente traslocato nelle foglie senza che vi sia un accumulo consistente a livello radicale.

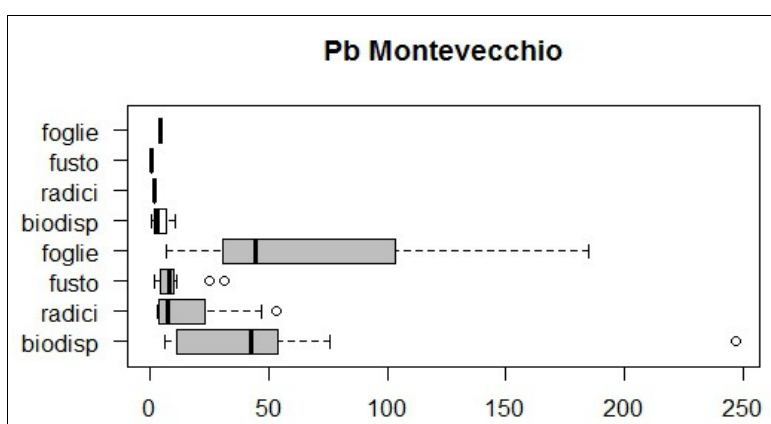


Fig. 35: Concentrazione totale di Pb nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Montevecchio. Valori espressi in ppm.

Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari

Nel sito di Libiola Fig. 36 l'accumulo di Pb si concentra nella parte radicale, così come riscontrato in precedenza anche per il Cu. La motivazione di un simile accumulo, confinato soprattutto nella parte radicale, potrebbe essere anche in tal caso legato allo stadio fenologico e alla piccola taglia della piante campionate nel sito ligure. Da notare come, a differenza di quanto avviene nei siti sardi, le quantità di metallo in gioco siano notevolmente inferiori.

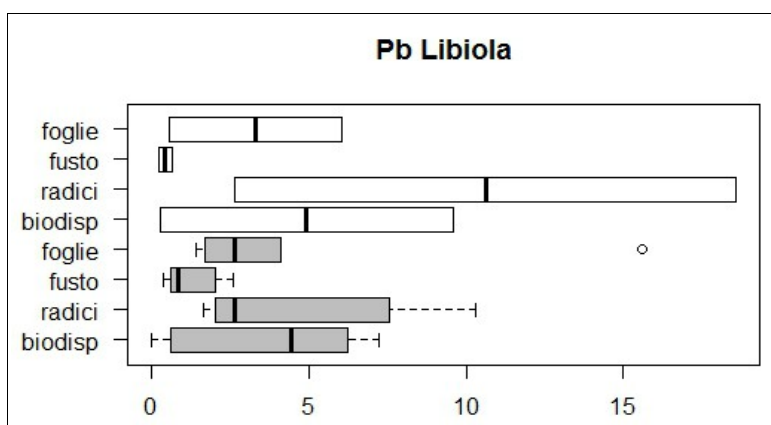


Fig. 36: Concentrazione totale di Pb nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Libiola. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari

I valori biodisponibili nei siti non contaminati (Fig. 37) superano sia le concentrazioni di Pb accumulate nelle radici sia quelle nelle foglie. In tal caso il cattivo assorbimento del metallo da parte della pianta potrebbe essere legato alle diverse caratteristiche del suolo.

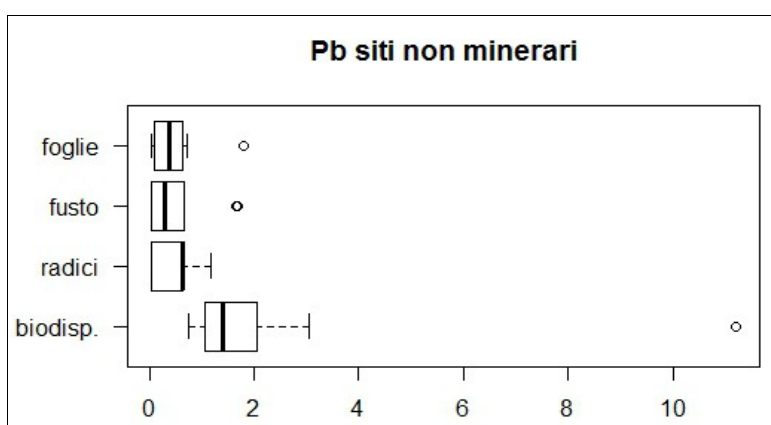


Fig. 37: Concentrazione totale di Pb nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nei siti non minerari. Valori espressi in ppm.

I grafici in Fig. 38, 39 e 40 mostrano che lo Zn è l'unico elemento che in tutti e tre i siti ha un maggiore accumulo a livello fogliare rispetto alle altre due porzioni della pianta. Nel sito di Libiola, nonostante ciò, sono presenti concentrazioni piuttosto elevate anche a livello radicale. D'altro canto, nei siti non minerari si evidenzia un aumento lineare dell'accumulo di Zn; i quantitativi biodisponibili sono poco variabili e le concentrazioni aumentano gradualmente in radici, fusto e foglie.

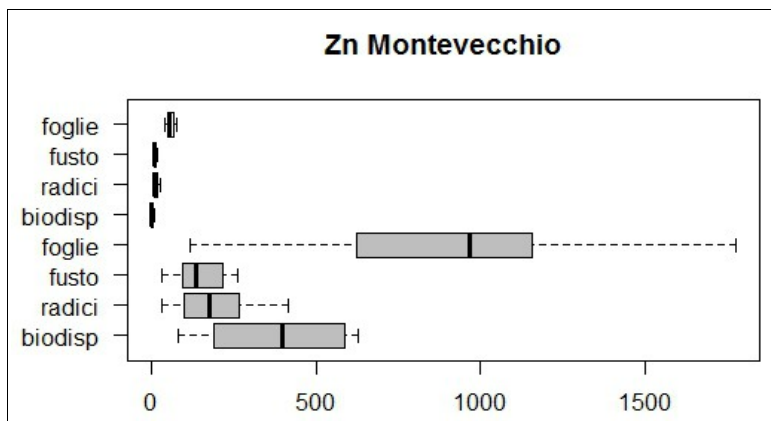


Fig. 38: Concentrazione totale di Zn nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Montevecchio. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari

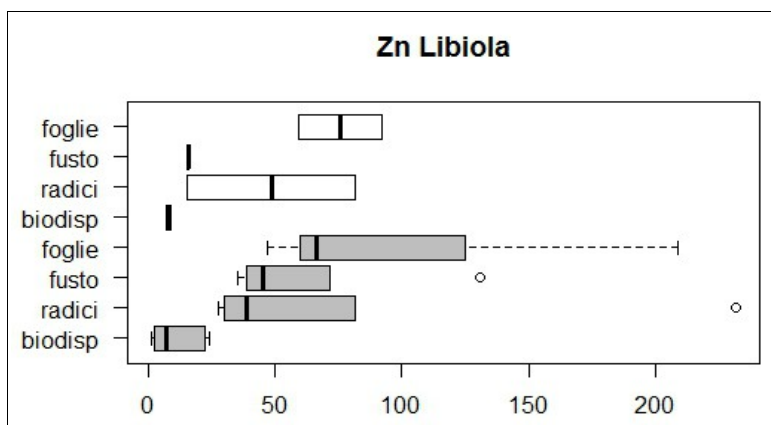


Fig. 39: Concentrazione totale di Zn nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Libiola. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

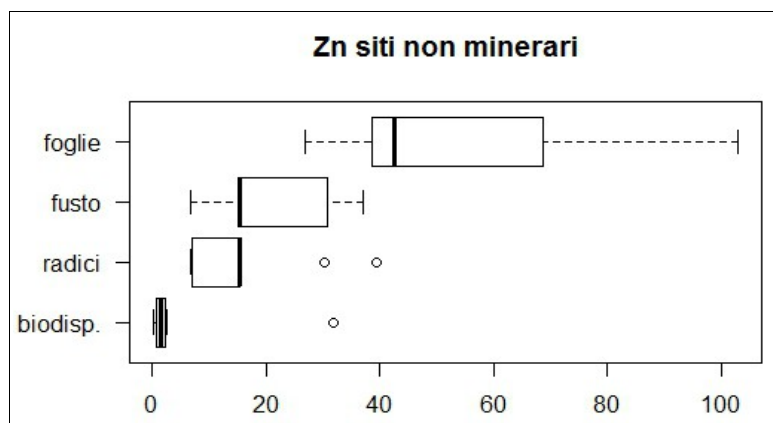


Fig. 40: Concentrazione totale di Zn nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nei siti non minerari. Valori espressi in ppm.

L'accumulo di Cd in radici, fusto e foglie nei campioni raccolti nel distretto di Montevercchio (Fig. 41), è soggetto ad una forte variabilità: le concentrazioni più elevate si riscontrano anche in tal caso nelle foglie, seguite da fusto e radici. Tale andamento di accumulo nei tre livelli della pianta è analogo anche per i campioni prelevati dal sito di Libiola (Fig. 42) dove si presenta una variabilità inferiore della frazione biodisponibile.

Solo nei siti non minerari (Fig. 43) l'accumulo di Cd nel fusto ha concentrazioni pari o di poco superiori a quelle nelle radici, anche in questo caso dovuto alla forte variabilità dei campioni e ad una minore presenza di metallo nelle varie matrici.

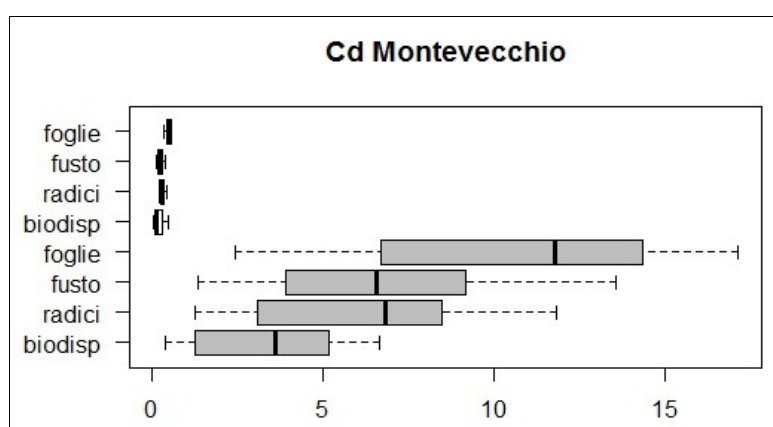


Fig. 41: Concentrazione totale di Cd nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Montevercchio. Valori espressi in ppm. Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

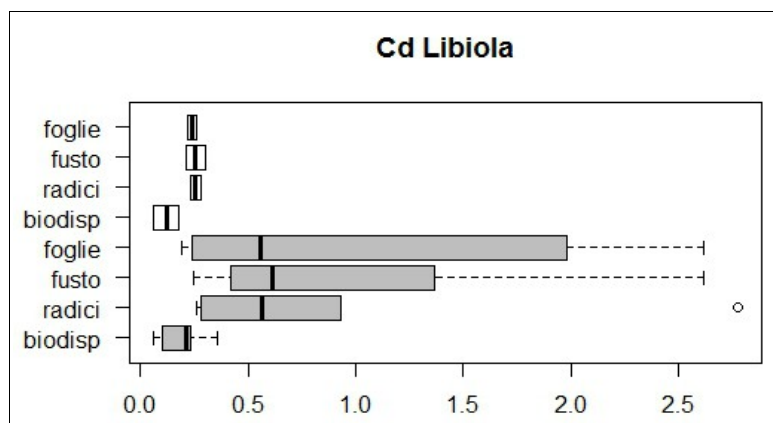


Fig. 42: Concentrazione totale di Cd nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nel suolo, nei siti di Libiola. Valori espressi in ppm.
Bianco: siti di controllo. Grigio: siti minerari.

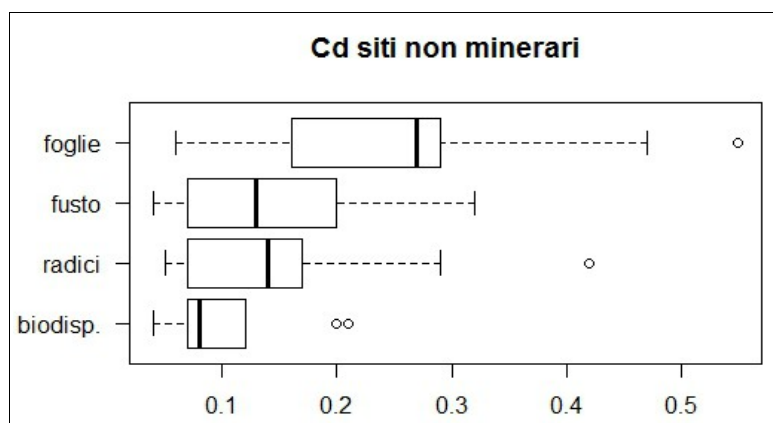


Fig. 43: Concentrazione totale di Cd nei tre comparti della pianta in relazione alla frazione biodisponibile nei siti non minerari. Valori espressi in ppm.

6.4.2 Test di normalità e matrici di correlazione

Per la valutazione della normalità delle variabili delle tre matrici è stato utilizzato il test di *Shapiro Wilk*. Il risultati del test mostrano che gran parte delle variabili non presentano una distribuzione normale, perciò, per il calcolo dei coefficienti di correlazione, è stato utilizzato un test non parametrico: la matrice di correlazione di *Spearman*.

Sono state elaborate tre matrici riferite ai siti di Monteverchio, Libiola e a quelli non minerari per valutare l'eventuale dipendenza delle seguenti variabili: quantitativi di cadmio, rame, zinco, piombo e nichel nei tre comparti della pianta e nelle frazioni totali e

biodisponibili del suolo. Inoltre sono stati inclusi anche i valori relativi alla composizione chimica principale dei suoli.

La significatività delle correlazioni è stata valutata confrontando i coefficienti ottenuti con la tabella con i valori critici per la correlazioni di Spearman.

La matrice relativa ai campioni del sito di Montevecchio è stata confrontata con i valori critici con livello di significatività all'1% per visualizzare solo le correlazioni più marcate; per le matrici di Libiola e dei siti non minerari, dato l'esiguo numero di osservazioni disponibili, pari rispettivamente a 8 e 9, è stato utilizzato un livello di significatività al 5%.

Poiché le variabili considerate sono espresse con due differenti unità di misura, wt% e ppm, sono state standardizzate prima del calcolo della matrice di correlazione.

La matrice di correlazione di Spearman per i siti della Sardegna (Allegato XI) ha evidenziato una forte correlazione tra il contenuto di metalli presente nel suolo e il loro accumulo all'interno della pianta. Il Cu contenuto nella parte fogliare presenta una correlazione molto più elevata con la frazione biodisponibile rispetto a quella totale, mentre nel caso di Pb e Zn la correlazione risulta maggiore nei confronti del contenuto totale nei suoli. Generalmente, la correlazione tra il contenuto del metallo nella pianta e la frazione biodisponibile del suolo risulta più elevata, dal momento che quest'ultima aliquota rappresenta la frazione più direttamente coinvolta in fenomeni di assorbimento radicale. Nonostante ciò, anche in altri studi sono state evidenziate correlazioni molto più marcate con la frazione totale rispetto a quella biodisponibile (Marchiol et al., 2013).

Gli elementi presenti nel suolo che risultano più correlati tra loro sono Pb e Zn, in ragione della loro significativa presenza in elevate concentrazioni, in tutti i suoli campionati nel distretto minerario. Infatti, blenda e galena, sono l'associazione metallifera predominante nella zona di Montevecchio. Si assiste, inoltre, ad una correlazione tra la presenza di Cu e Cd con quella di Pb e Zn, sia nei suoli che all'interno dei tre comparti della pianta. Tale aspetto potrebbe essere dovuto alla presenza di Cd e Cu come prodotti di scarto risultanti dalle attività minerarie per l'estrazione di Pb e Zn (www.isprambiente.gov.it).

Solo nel caso del Pb, il contenuto all'interno della pianta evidenzia una stretta correlazione con alcune delle caratteristiche chimiche del suolo. Il Pb contenuto in radici, fusto e foglie di fatto presenta una stretta dipendenza con MnO; infatti, tale metallo nei suoli è

generalmente associato a varie componenti, minerali argillosi, ossidi di Fe, sostanza organica e ossidi di Mn (Kabata-Pendias, 2010).

La matrice di correlazione relativa ai siti di Libiola (Allegato XII) è stata calcolata con un numero di osservazioni estremamente ridotto (8 osservazioni) per cui alcune delle correlazioni ottenute potrebbero essere influenzate da questo rilevante aspetto.

Come prevedibile, per substrati caratterizzati da processi di ossidazione di solfuri di Fe e Cu, la matrice evidenzia una stretta relazione tra Cu e Fe_2O_3 . Questo aspetto si riscontra sia per il contenuto di Cu totale che per la frazione di Cu biodisponibile contenuta all'interno dell'apparato radicale; inoltre, l'assorbimento da parte delle radici risulta inversamente correlato ai valori di pH del suolo; infatti, anche all'aumento del contenuto di ossidi di ferro corrisponde una diminuzione dei valori di pH, dovuta ai processi di ossidazione della pirite, con conseguente rilascio di ioni H^+ e ossidi di Fe.

Il contenuto totale di Ni nel suolo, correlato con la frazione biodisponibile e con quella totale in radici e fusto, presenta inoltre una relazione positiva con il contenuto di MgO nel suolo; entrambi si rinvencono in substrati di natura metamorfica caratterizzati da rocce ultrafemiche.

Infine la correlazione negativa tra MgO da un lato e K_2O e Na_2O dall'altro, potrebbe essere dovuta ad una sostituzione di tali cationi all'interno di determinate specie mineralogiche; poiché questo aspetto non è stato considerato in tale studio, non è possibile definire con certezza la validità di tale supposizione.

La matrice di correlazione relativa ai siti non minerari (Allegato XIII), è stata ottenuta, analogamente alla matrice di Libiola, sulla base di un esiguo numero di osservazioni per cui sia il numero sia la tipologia delle correlazioni emergenti possono essere caratterizzate da forte incertezza.

La matrice evidenzia la presenza di correlazione tra il contenuto di Cu nelle foglie ed il contenuto di Cu nel suolo; tale correlazione risulta maggiore nei confronti della concentrazione totale, rispetto alla concentrazione biodisponibile. Elementi quali Zn e Cd presentano una correlazione significativa solamente tra radici, fusto e foglie (per lo Zn solo

tra fusto e foglie). Questa frammentarietà delle correlazioni, potrebbe essere legata, come già detto, al basso numero di osservazioni.

Per quanto riguarda la componente chimica del suolo, sono presenti delle correlazioni tra MnO e P₂O₅ con il Pb. Nel caso dell'ossido di manganese, tale correlazione è dovuta all'affinità con il metallo mentre per il potassio potrebbe essere un indice dell'influenza antropica dovuta all'utilizzo di fertilizzanti. Di fatto, gran parte dei campioni non minerari sono stati campionati lungo bordi stradali adiacenti a campi coltivati.

6.5 Fattore di Bioconcentrazione (BCF)

Il fattore di bioconcentrazione (*Biological Concentration Factor*, BCF) viene utilizzato per determinare le capacità di accumulo di un metallo pesante all'interno di una specie vegetale e si definisce come il rapporto tra contenuto di metallo nella pianta e quello presente nel suolo (Yoon et al., 2006). In molti studi (Malik et al., 2010; Marchiol et al., 2013) il rapporto è riferito alle concentrazioni totali dei contaminanti nel suolo ma, in questo, studio si prenderà in considerazione la frazione biodisponibile. Si ritiene che questa, nel calcolo del BCF, sia più significativa nel determinare le reali capacità di accumulo della pianta. Stessa considerazione viene fatta nello studio di Barbafieri del 2011, dove viene calcolato un fattore di bioconcentrazione dato dal rapporto tra il contenuto nelle radici e la frazione biodisponibile, ottenuta dalla somma delle frazioni estratte in acqua, in KNO₃ e in EDTA.

Le frazioni biodisponibili sono state determinate effettuando un'estrazione in DTPA. Per questo motivo il fattore di bioconcentrazione utilizzato è:

$$BCF = C_r / C_b$$

C_r= concentrazione totale nelle radici

C_b= concentrazione biodisponibile nel suolo estratta in DTPA

In Tab. 23 vengono riportati i valori del fattore di bioconcentrazione relativi a Cu, Ni, Pb, Zn e Cd per i siti di Montevicchio, Libiola e i siti non minerari.

Per ogni sito è stato calcolato il rapporto tra la media delle concentrazioni biodisponibili di ogni elemento nel suolo e la media delle concentrazioni totali nelle radici.

Tabella 23: Valori del fattore di bioconcentrazione (BCF) di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd nei tre siti.

	Fattore di Bioconcentrazione		
	Montevec.	Libiola	SNM
Cu	2.23	1.91	2.72
Ni	3.60	2.63	5.48
Pb	0.33	2.73	0.17
Zn	0.50	6.83	3.58
Cd	1.76	4.17	1.55

Tendenzialmente i BCF calcolati presentano valori maggiori di 1, evidenziando perciò, per la specie erbacea *D. viscosa*, una predisposizione all'accumulo di metalli all'interno delle radici. Fanno eccezione i fattori di bioconcentrazione di Pb e Zn nei siti di Montevecchio e di Pb nei siti non minerari.

Il Pb ha una mobilità abbastanza limitata nei siti sardi e nei siti non minerari, dimostrando così che l'elemento, con difficoltà, viene trasferito dal suolo all'interno dell'apparato radicale.

Nello studio di Barbafieri et al., (2011), condotto su suoli minerari nel distretto minerario di Ingurtosu (VS), i fattori di bioconcentrazione ottenuti (anche se calcolati rispetto ad estratto in acqua, KNO₃ e in EDTA), mostrano una tendenza nell'assorbimento radicale analoga a quella osservata per i siti di Montevecchio; il Cd infatti presenta un BCF maggiore rispetto a quelli ottenuti per Pb e Zn, dimostrando la sua predisposizione ad essere assorbito dall'apparato radicale.

Dalla Tab. 23 si nota che in entrambi i distretti minerari si registrano i valori di BCF più bassi a carico dei metalli oggetto di estrazione (Pb, Zn e Cu) e a quelli presenti in notevole quantità (Ni). Le elevate concentrazioni biodisponibili di Pb e Zn nei siti di Montevecchio, e di Cu e Ni nei siti di Libiola, potrebbero essere tali da determinare una saturazione a livello degli apparati radicali. Per poter valutare un andamento generale del trasferimento dei diversi metalli all'apparato radicale, è stata calcolata una media dei fattori di bioconcentrazione per ogni metallo (Tab. 24).

Tabella 24: Media dei fattori di bioconcentrazione (BCF) dei tre siti per Cu, Ni, Pb, Zn e Cd.

	BCF
Cu	2.29
Ni	3.91
Pb	1.08
Zn	3.63
Cd	2.50

Dalla Tab. 24 si evidenzia che tutti i fattori di bioconcentrazione presentano valori maggiori di 1, il più elevato è quello del Ni (BCF=3.91), seguito da Zn>Cd>Cu>Pb.

I valori sono stati confrontati con i fattori di bioconcentrazione di Barbaferi et al. (2011), anch'essi calcolati rispetto alla frazione biodisponibile. I risultati sono in parte discordanti, e questo potrebbe essere dovuto, oltre alla diversa modalità di estrazione, ad un differente adattamento della specie in contesti ambientali diversi, come evidenziato in precedenza dalle stesse discordanze tra coefficienti rinvenute per i tre siti; inoltre, è da sottolineare che il numero di siti nei quali è stata rinvenuta la specie *D. viscosa* nello studio di Barbaferi et al. (2011) è nettamente inferiore (4 siti) rispetto a quelli considerati nel presente studio (14 siti).

In Tab. 25 vengono riportati anche i valori del BCF calcolati come “rapporto metallo radici / metallo totale nel suolo”. In tal caso i risultati ottenuti sono stati comparati con lo studio svolto da Marchiol et al. (2013) ed anche in tal caso i BCF ottenuti sono discordanti tra loro.

Tabella 25: Fattore di Bioconcentrazione (BCF) calcolato in relazione alla componente totale del metallo nel suolo.

	BCF
Cu	0.16
Ni	0.05
Pb	0.11
Zn	0.16

La discrepanza con i fattori di bioconcentrazione relativi alla frazione estratta in DTPA è legata alla differente biodisponibilità che i metalli presentano nel suolo. Risulta quindi più

realistico calcolare un fattore di bioconcentrazione rapportato alla frazione biodisponibile piuttosto che a quella totale.

Va considerato che il fattore di bioconcentrazione (calcolato sul contenuto totale dei metalli nel suolo) dipende fortemente dal valore del denominatore, quindi in suoli con elevati contenuti di metalli, come in questo caso, potrebbe portare ad errate interpretazioni (Van der Ent et al., 2012).

6.6 Fattore di traslocazione (TF)

La capacità di una specie vegetale di trasferire il contenuto di metalli presente nelle radici nella parte aerea viene descritta dal fattore di traslocazione (TF), definito come il rapporto tra la concentrazione del metallo nelle foglie rispetto alla concentrazione presente nelle radici (Yoon et al., 2006). Il fattore di traslocazione viene calcolato come:

$$TF = C_f / C_r$$

C_f = concentrazione totale del metallo nelle foglie

C_r = concentrazione totale del metallo nelle radici

Generalmente, le specie che presentano un elevato coefficiente di bioconcentrazione possono essere delle valide candidate negli interventi di fitostabilizzazione, mentre le piante iperaccumulatrici, o accumulatrici, hanno un trasferimento attivo nella parte aerea della pianta, quindi presentano un fattore di traslocazione maggiore di 1.

Per ogni sito è stato calcolato il rapporto tra la media del contenuto totale del metallo nelle foglie e la media del metallo totale contenuto nelle radici. In Tab. 26 vengono riportati i fattori di traslocazione per tutti e cinque i metalli in relazione ai siti di Montevecchio, Libiola e siti non minerari.

Tabella 26: Fattore di traslocazione (TF) di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd relativo ai siti di Montevecchio, Libiola e SNM.

	Fattore di Traslocazione		
	Montevec.	Libiola	SNM
Cu	1.99	0.51	1.24
Ni	2.53	0.99	0.87
Pb	4.03	0.39	1.10
Zn	4.73	1.33	3.36
Cd	1.76	1.13	1.60

La Tab. 26 mostra come in tutti e tre i siti il metallo che presenta il fattore di traslocazione più elevato sia lo Zn. Per avere una visione generale del comportamento della specie *D. viscosa* viene riportata in Tab. 27 la media dei fattori di traslocazione per i cinque metalli considerati.

Tabella 27: Media dei fattori di traslocazione (TF) di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd.

	TF
Cu	1.25
Ni	1.46
Pb	1.84
Zn	3.14
Cd	1.48

I TF ottenuti evidenziano che gli elementi considerati risultano attivamente traslocati nella parte aerea di *D. viscosa* con intensità decrescente nell'ordine Zn>Pb>Cd>Ni>Cu. È stata fatta una comparazione tra i TF calcolati e quelli ottenuti da un altro studio (Marchiol et al., 2013) per evidenziare eventuali analogie nelle capacità di traslocazione di *D. viscosa*. I TF calcolati da Marchiol et al. su Cd, Cu, Zn e Pb, evidenziano una traslocazione particolarmente attiva per lo Zn (2.56), seguita da Cd (1.80), Pb (1.73) e Cu (1.36), mostrando una notevole affinità con i fattori di traslocazione calcolati in questo studio di tesi.

In generale si può affermare che la specie in esame presenta buone capacità nella traslocazione di Zn, Pb e Cd nell'apparato fogliare della pianta.

Capitolo7. Conclusioni

Le analisi delle concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb e Zn hanno confermato il notevole livello di contaminazione che caratterizza i due siti minerari di Montevecchio e Libiola.

Nel sito sardo, i metalli che presentano le concentrazioni più elevate, Zn e Pb, derivano dalla presenza di inerti e materiale di risulta dell'attività di estrazione di blenda e galena nel distretto minerario di Montevecchio. I campioni dei siti di controllo prelevati in zone adiacenti al distretto minerario non sono risultati contaminati, quindi possono essere considerati dei validi bianchi.

Nel caso del sito di Libiola, Cu e Ni sono i metalli che presentano le concentrazioni più elevate. Il primo è associato alle mineralizzazioni a calcopirite, principale minerale estratto assieme alla pirite in questo distretto minerario; il secondo è associato alla presenza di rocce ultrafemiche di natura metamorfica e di pirite e calcopirite, cui spesso si trova associato. Uno dei due campioni prelevati nei siti di controllo posto nelle vicinanze della miniera di Libiola risulta essere contaminato. Infatti il campione raccolto nell'aiuola pubblica a Sestri Levante presenta valori di Cu, Ni, e Zn particolarmente elevati ($159 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Cu, $239 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Ni e $197 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Zn); queste concentrazioni di Zn sono superiori ad alcune di quelle rinvenute nel distretto minerario di Libiola.

Infine, nei campioni provenienti dai siti di controllo (siti non minerari) non sono state trovate concentrazioni particolarmente elevate dei metalli in esame, ad eccezione del campione del sito di Perugia che presenta concentrazioni di Cu, Pb e Zn ($86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Cu, $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ di Pb e $389 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zn) superiori a quelle riscontrate negli altri siti di controllo.

Le percentuali della frazione biodisponibile estratta con DTPA, a confronto con il contenuto totale dei metalli nel suolo, non presentano differenze particolarmente marcate nei tre siti, ad eccezione del Ni nei siti non minerari, il quale è presente con un ordine di grandezza inferiore rispetto ai valori ottenuti per i siti di Montevecchio e Libiola.

Generalmente, è stato dimostrato che la specie *Dittrichia viscosa* tende ad accumulare metalli pesanti soprattutto a livello fogliare, come confermato anche da Barbaferi et al. (2011) ma, nei campioni del sito di Libiola, questo comportamento non sempre viene riscontrato. Nel sito ligure l'assorbimento di Cu, Ni e Pb è concentrato soprattutto a livello radicale e questo potrebbe essere legato o ad una saturazione dell'apparato radicale ad elevate concentrazioni oppure al prematuro stadio delle piante campionate nel sito di

Libiola rispetto a quelle del sito di Montevecchio e dei siti non minerari. Infatti, tutte le foglie e la parte apicale del fusto si seccano nel periodo invernale, per poi germogliare nuovamente nella primavera successiva. Con la formazione dei nuovi abbozzi fogliari, la pianta potrebbe impiegare del tempo affinché il contenuto di metalli presenti nella radice venga traslocato nella parte aerea della pianta. Nel caso di Cu e Ni, questa ipotesi è confermata anche dal basso fattore di traslocazione che presentano a confronto con gli altri metalli.

Per ogni sito sono stati calcolati i fattori di bioconcentrazione (BCF) definiti come il rapporto tra la concentrazione di metallo presente nelle radici e la concentrazione della frazione biodisponibile nel suolo. Per tutti gli elementi si sono riscontrati valori di $BCF > 1$, confermando un passaggio del metallo dal suolo all'apparato radicale, e in alcuni casi significativamente attivo. Ni e Zn, infatti, presentano BCF particolarmente elevati a confronto con gli altri metalli, rispettivamente 3.91 e 3.63. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i fattori di bioconcentrazione calcolati da Barbaferri et al. (2011), constatando alcune discordanze. Come detto, tali diversità potrebbero essere imputabili alla diversa natura del substrato e del carico di inquinanti in esso presenti, allo stadio vegetativo in cui si trovavano le piante al momento del prelievo oltre che all'ampiezza del campione di dati analizzato che, in questo caso, è significativamente maggiore di quello considerato da Barbaferri et al. (2011).

I fattori di traslocazione (TF), dati dal rapporto tra la concentrazione del metallo nelle foglie rispetto alla concentrazione presente nelle radici, sono moderatamente in linea con quelli calcolati nello studio di Marchiol et al. (2013). Tra i cinque metalli, lo Zn evidenzia il più elevato fattore di traslocazione, seguito da Cd, Pb, Ni e Cu.

Anche se i valori di concentrazione totale rinvenuti all'interno di radici, fusto e foglie delle piante di *D. viscosa* non superano le concentrazioni stabilite da Baker e Brooks (1989) per definirla una specie iperaccumulatrice, grazie ai valori di BCF e TF è possibile stabilire se *D. viscosa* possa essere considerata una buona candidata negli interventi di *phytoremediation*.

Generalmente specie che presentano fattori di bioconcentrazione (BCF) elevato possono essere considerate nell'applicazione di un intervento di fitostabilizzazione (Malik et al., 2006), sottraendo l'inquinante dalla matrice suolo e stabilizzandolo nelle radici; se la

pianta invece presenta fattori di traslocazione (TF) significativamente elevati può essere una buona candidata negli interventi di fitoestrazione.

I risultati di questo studio hanno evidenziato, per *D. viscosa*, coefficienti di bioconcentrazione piuttosto elevati nei confronti di Ni e Zn. Per tale motivo, questa specie, potrebbe essere utilizzata in suoli contaminati da tali metalli, come specie fitostabilizzante. D'altra parte, *D. viscosa*, potrebbe essere utilizzata in interventi di fitoestrazione nei riguardi di Zn, Pb e Cd, presentando nei confronti di questi i fattori di traslocazione più elevati.

Essendo una pianta caducifolia occorre considerare che il metallo contenuto nelle foglie, possa tornare nuovamente al suolo con la caduta delle foglie stesse nel periodo autunnale. Sarebbe quindi opportuno, in un intervento di fitoestrazione, che la pianta venisse sfalciata prima della caduta delle foglie, per evitare che la loro deposizione al suolo possa apportare nuovamente i metalli contenuti in esse. Inoltre, a causa del suo forte odore, la specie *D. viscosa* viene evitata dagli erbivori, evitando in tal modo un ingresso dei contaminanti, accumulati all'interno della pianta, nella catena alimentare.

Nel caso di interventi di fitostabilizzazione, per rimuovere il contenuto di metalli assorbito dalla pianta si dovrebbe intervenire estirpandola completamente dal suolo. Tale intervento, tuttavia, porterebbe ad un denudamento delle superfici, spesso fortemente scoscese, esponendole a fenomeni erosivi.

Per tali motivi potrebbe essere preferibile l'adozione della prima strategia d'intervento, la fitoestrazione, anche se sarebbe opportuno effettuare un'analisi costi-benefici per confermare tale teoria.

Infine, nonostante gli esiti negativi del tentativo di riproduzione della specie *D. viscosa* per seme e per talea, altri studi (Boonne et al., 1992; Fernández et al., 2008) confermano la possibilità di riprodurre la specie in vitro, utilizzando appositi terreni di coltura e camere di crescita.

Bibliografia

Adriano D.C., Bollag J.M., Frankemberger W.T., SIMS R.C., 1999. *Biodegradation of contaminated soils*. Agronomy Monograph, 372, Soil Science Society of America.

Adriano D. C., 2001. *Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd ed., Springer.

Alloway B. J., 2013. *Heavy metals in soil: Trace metals and metalloids in Soils and their Bioavailability*. Environmental Pollution 22, Springer, The Netherlands.

Anderson C., Moreno F., Meech J., 2005. *A field demonstration of gold phytoextraction technology*. Minerals Engineering, 18: pp. 385-392.

Annino E., Barca S., Costamagna L.G., 2000. *Lineamenti stratigrafico-strutturali dell'Arburese (Sardegna sud-occidentale)*. Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Università Cagliari Supplemento, Vol. 70.

Assorgia A., Brotzu P., Morbidelli L., Piccoletti M., Traversa G., 1984. *Successione cronologica (K-Ar) degli eventi vulcanici del complesso calco-alcalino oligo-miocenico dell'Arcuentu (Sardegna centro-occidentale)*. Periodico Mineralogia, 53: pp. 89-102.

Baker A.J.M., Brooks R.R., 1989. *Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: A review of their distribution, ecology and phytochemistry*. Biorecovery 1(2): pp. 81-126.

Barbafieri M., Lubrano L., Petruzzelli G., 1996. *Characterization of pollution in sites contaminated by heavy metals- a proposal*. Annali di Chimica 11-12, vol. 86: pp. 585-594.

Barbafieri M., Dadea C., Tassi E., Bretzel F., Fanfani L., 2011. *Uptake of heavy metals by native species growing in a mining area in Sardinia, Italy: discovering native flora for Phytoremediation*. International Journal of Phytoremediation ,13: pp. 985-997.

Barca S., 1973. *Sedimentologia e paleogeografia della formazione continentale oligocenica di Funtanazza (Sardegna sudoccidentale)*. Bollettino della Società dei Naturalisti di Napoli, 82: pp. 107-126.

Barca S., Coccozza T., Del Rio M., e Pittau P., 1981. *Discovery of lower Ordovician Actritarcs in the "Postgotlandiano" sequence of south western Sardinia (Italy)*. Bollettino Società Geologica Italiana, 100: pp. 337-392.

Bernard A., 2008. *Cadmium & its adverse effects on human health*. Indian Journal of Medical Research, 128: pp. 557-564.

Bertolani M., 1952. *I giacimenti cupriferi nelle ofioliti di Sestri Levante (Liguria)*. Periodico di Mineralogia, 21: pp. 151-169.

BINI C., 2006. *Soil restoration: recupero e valorizzazione dei suoli contaminati*. In: Costantini, E.A.C. (Ed.), *Metodi di valutazione dei suoli e delle terre*, Cantagalli, Siena, pp. 869-893.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L., Weisener C.G., 2003. *The Geochemistry of acid mine drainage*. Environmental Geochemistry, 9: pp. 149-204.

Bonatti E., Zerbi M., Kay R., Rydell H., 1976. *Metalliferous deposits from Appennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers*. Geological Society of America Bulletin, 87: pp. 83-94.

Boonne C., Wacquant J.P., Jonard R., 1992. *In-vitro cloning of Dittrichia viscosa for screening nutritional ecotypes*. Plant and Soil, 143: pp. 323-328.

Campana N., Maggi R., Stos Gale Z., Houghton J., 1994. *Miniere e metallurgia in Liguria fra IV millennio e IV secolo B.C. Un excursus in La miniera l'uomo e l'ambiente. Fonti e metodi a confronto per la storia delle attività minerarie e metallurgiche in Italia*, Convegno di Studi – Cassino, 2-4 giugno 1994, Firenze, pp. 15-52.

Carbone C., 2003. *Caratterizzazione delle fasi mineralogiche secondarie della miniera di Libiola correlate a processi di ossidazione di solfuri: mineralogia e processi genetici*. Tesi di Laurea in Mineralogia, Università di Genova.

Casalicchio G., 2000. *I microelementi nell'ecosistema terrestre: micronutrienti, microutili e microtossici nel suolo, nei vegetali, negli animali e nell'uomo*. In: Quaderni di tecniche di protezione dell'ambiente N°71, sezione Agricoltura, Zootecnica, Ambiente. V1, Pitagora Editrice Bologna, pp. 405-574

Certini G., Ugolini F.C., 2010. *Basi di Pedologia: cos'è il suolo, come si forma, come va descritto e classificato*. Milano, Bologna, Edagricole, pp. 1-3

Chojnacka K., Chojnacki A., Gòrecka H., 2005. *Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants*. Science of the Total Environment, 337: pp. 175-182.

COM (2002) 179. Comunicazione della commissione al consiglio e al Parlamento Europeo, al Comitato Economico e Sociale e al Comitato delle Regioni. *Verso una strategia tematica per la protezione del suolo*.

Conger R. M., Portier R., 1997. *Phytoremediation experimentation with the herbicide bentazon*. Remediation Journal, 7: pp. 19-37.

Da Pelo S., 1998. *Mineralogia e geochimica ambientale di aree minerarie attive e dismesse*. Tesi di dottorato in Scienze della Terra, Cagliari-Genova-Torino.

Daoust C.M., Bastien C., Deschênes L., 2006. *Influence of soil properties and aging on the toxicity of copper on compost worm and barley*. Journal of Environmental Quality, 35: pp. 558-567.

Decandia F.A., Elter P., 1972. *La zona ofiolitifera del Bracco nel settore compreso fra Levanto e la Val Graveglia (Appennino Ligure)*. Memorie Società Geologica Italiana, 11: pp. 503-530.

Di Gregorio F., Mascia W., 1992. *Problemi di geologia ambientale nelle regioni minerarie della Sardegna: il caso di Montevecchio*. Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia 42: pp. 247-260.

Dlgs. n. 22 del 5/02/1997. *Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio*. (Decreto Ronchi). G.U. 38, 15/02/1997. Supplemento Ordinario 33.

Dlgs. n. 152 del 03/04/2006. *Norme in materia ambientale*. G.U. 88, 14/04/2006.

DM n°471 del 25/10/1999. *Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni*. G.U. 239, 15/12/1999.

DM n°468 del 18/09/2001. *Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati*, G.U. 13, 16/01/2002

Duffus J. H., 2002. *Heavy metals – A Meaningless term?* Pure Applied Chemistry, Vol. 74, No. 5: pp. 793–807.

E.P.A., 2000, *Introduction to Phytoremediation*. EPA Document 600-R-99-107, U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268. <<http://www.epa.gov>>

Fernández R., Bertrand A., Casares A., García R., González A., Tamés R.S., 2008. *Cadmium accumulation and its effect on the in vitro growth of woody fleabane and mycorrhized white birch*. Environmental Pollution, 152: pp. 522-529.

Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1972. *A simple method to evaluate the matrix effects in X-Ray fluorescence analysis*. X-Ray Spectrometry, 1: pp. 151-154.

Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1975. *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X basata sulla correzione completa degli effetti di matrice*. Rendiconti Società Italiana Mineralogia e Petrologia, 31: pp. 365-368.

Greger M., Landberg T., 1999. *Use of willow in phytoremediation*. International Journal of Phytoremediation, 1: pp. 115-123.

Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G., 2001. *Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*. Journal of Paleolimnology, 25: pp. 101-110.

Hertel R.F., Maass T., Muller V. R., 1991. *Nickel Environmental health criteria 108*. Ginevra, World Health Organization.

Hildebrand E.E., Blum W.E., 1974. *Lead fixation by iron oxides*, Naturwissenschaften, 61, n.4: 169–170.

ISO 14870 del 01/12/2001 Soil quality — Extraction of trace elements by buffered DTPA solution.

I.T.R.C., 2001. *Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document*. Interstate Technology & Regulatory Cooperation Working group, Phytotechnologies Work Team.

Jiménez M.N., Bachetta G., Casti M., Navarro F.B., Lallena A.M., Fernandez-Odoño E., 2011. *Potential use in phytoremediation of three plant species growing on contaminated mine-tailing soils in Sardinia*. Ecological Engineering, n. 37: pp. 392-398.

Jones L. H. P., Clement C. R., Hopper M. J. 1973. *Lead uptake from solution by perennial ryegrass and its transport from root to shoots*. Plant and Soil, 38: pp. 403–414.

Kabata-Pendias A., 2010. *Trace elements in soils and plants*. 4th edition, CRC Press, Taylor and Francis Group.

Kidd P., Barcelò J., Piral Bernal M., Navari-Izzo F., Poschenrieder C., Shilev S., Clemente R., Monterroso C., 2009. *Trace element behaviour at the root-soil interface: Implications in Phytoremediation*. Environmental and Experimental Botany, 67: pp. 243-259.

Lagerwerff J.V., 1972. *Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants*. Cap. 23 in Mortvedt J.J., Giordano P.M., Lindsay W.L., *Micronutrients in agriculture*, America Madison/USA, Soil Science Society.

Lakanen E., Ervio R., 1971. *A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils*. Acta Agr. Fehn, 123: pp. 223-232.

Leita L., Margon A., Pastrello A., Arçon I., Contin M., Mosetti D., 2009. *Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil*. Environmental Pollution, 157: pp. 1862-1866.

Leoni L., Saitta M., 1976. *X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standard*. Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, 32: pp. 497-510.

Leoni L., Menichini M., Saitta M., 1982. *Determination of S, Cl, and F in silicate rocks by X-ray fluorescence analyses*. X-Ray Spectrometry, 11: pp. 156-158.

Lide D. R., 2009. *CRC handbook of chemistry and physics*. 89th Edition, Boca Raton FL: CRC Press/Taylor and Francis.

Lindsay W.L., Norwell W.A., 1969. *Development of DTPA micronutrient soil test*. Agron. Abstr., 69-87.

Malik R.N., Husain S.Z., Nazir I., 2010. *Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan*. Pakistan Journal of Botany, 42: pp. 291-301.

Marchiol L., Fellet G., Boscutti F., Montella C., Mozzi R., Guarino C., 2013. *Gentle remediation at the former "Pertusola Sud" zinc smelter: Evaluation of native species for phytoremediation purposes*. *Ecological Engineering*, 53: pp. 343-353.

McLaren R. G., Crawford D. V., 1973. *Studies on soil copper 1. Fractionation of copper in soils*. *Journal of Soil Science*, 24:172–181.

Milestone acid digestion cookbook for Microwave laboratory system MLS 1200 MEGA, January 1996.

Nriagu J. O., 1978. *The biogeochemistry of lead in the Environment*. Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, pp. 18–88.

Peer W.A., Baxter I.R., Richards E.L., Freeman J. L., Murphy A.S., 2006. Phytoremediation and hyperaccumulator plants, in *Molecular Biology of Metal Homeostasis and Detoxification: From Microbes to Man*. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 14: pp. 299-340.

Peijnenburg W.J.G.M., Zablotskaja M., Vijver M.G., 2007. *Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67: pp. 163-179.

Prapaipong P., Enssle C. W., Morris J. D., Shock E. L., Lindvall R. E., 2008. *Rapid transport of anthropogenic lead through soils in southeast Missouri*. *Applied Geochemistry*, 23, n. 8: 2156–2170.

Rizzi L., Petruzzelli G., Poggio G., Guidi V. G., 2004. *Soil physical changes and plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization*. *Chemosphere*, 57: pp. 1039-1046.

Schnoor J.L., 1998. *Phytoremediation, Technology Evaluation Report TE-98-01*. Prepared for Ground-Water Remediation Technology Analysis Center, Center for Global and Regional Environmental Research and Dept. of Civil and Environmental Engineering, The University of Iowa, Iowa City, IA.

Secchi F.A., Brotzu P., Callegari E., 1991. *The Arburese igneous complex (SW Sardinia, Italy) - an example of dominant igneous fractionation leading to peraluminous cordierite-bearing leucogranites as residual melts*. Chemical Geology, 92: pp. 213-249.

Shapiro S.S., Wilk M.B., 1965. *An analysis of variance test for normality (complete samples)*. Biometrika, 52: pp. 591.

Shimp J.F., Tracy J.C., Davis L.C., Lee E., Huang W., Erickson L.E., Schnoor J.L., 1993. *Beneficial effects of plants in the remediation of soil and groundwater contaminated with organic materials*. Critical Review in Environmental Science and Technology, 23: pp. 41–77.

Spearman C., 1904. *The proof and measurement of association between two things*. The American Journal of Psychology, 15: pp. 72-101.

Spurgeon D. J., Lofts S., Hankard P. K., Toal M., McLellan D., Fishwick S., Svendsen C. 2006. *Effect of pH on metal speciation and resulting metal uptake and toxicity for earthworms*. Environmental Toxicology and Chemistry, 25: pp. 788–796.

Supplemento Ordinario G.U. N°248 del 21/10/1999. Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo.

Suthersan S., 2002. *Natural and enhanced remediation systems*, Boca Raton, Florida, Lewis Publishers

Trihadiningrum Y., Basri H., Mukhlisin M., Listiyanawati D., Jalil N.A., 2012. *Phytotechnology, a Nature-Based Approach for Sustainable Water Sanitation and Conservation*. < <http://www.wepa-db.net/pdf/0810forum/paper07.pdf>>

UNESCO, Ministero dell'Ambiente, Regione Autonoma della Sardegna, Ente Minerario Sardo, Università degli Studi di Cagliari e Università degli Studi di Sassari, 1998. *Carta di Cagliari: principi fondamentali per la salvaguardia del patrimonio tecnico scientifico, storico-culturale e paesaggistico-ambientale connesso alle vicende umane che hanno interessato le risorse geologiche e minerarie della Sardegna*. Ente Minerario Sardo, Cagliari.

Utermann J., Düwel O., Gäbler H.-E. & Hindel R., 2000. *Beziehung zwischen Totalgehalten und königswasserextrahierbaren Gehalten von Schwermetallen in Böden*. - In: Rosenkranz D., Bachmann G., Einsele G. & Harreß H.-M. (Hrsg.) *Bodenschutz - Ergänzbares Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaften und Grundwasser*, 1600. - 36 S.; Schmidt Verlag, Berlin.

Van der Ent A., Baker A.J.M., Reeves R.D., Pollard A.J., Schat H., 2012. *Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction*. *Plant Soil*, 362: pp. 319-334

Wedepohl K. H., 1995. *The composition of the continental crust*. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 59, n. 7: pp. 1217-1232.

Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma Q. L., 2006. *Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site*. *Science of the Total Environment* 368: pp. 456-464.

Sitografia

Giuliano M., 2010. Principi di fitorimediazione. Dispense universitarie non pubblicate <http://cird.unive.it/dspace/bitstream/123456789/263/10/Modulo_7.pdf> [consultato in data 12/12/2013].

Sbaffoni S., 2007. Bonifica dei siti contaminati. Dispense universitarie non pubblicate <<http://www.image.unipd.it/iat/ASA/Dispense%20e%20Articoli/8%20Sbaffoni%20-%20dispensa%20siti%20contaminati.pdf>> [consultato in data 20/12/2013].

www.actaplantarum.org - *Dittrichia viscosa* (Greuter), <<http://www.actaplantarum.org/floraitaliae/viewtopic.php?t=7299>> [consultato in data 15/02/2014].

www.centrometeoitaliano.it - Clima della Sardegna <<http://www.centrometeoitaliano.it/il-clima-della-sardegna/>> [consultato in data 23/01/2014].

www.isprambiente.gov.it - Miniere <<http://www.isprambiente.gov.it/files/miniere>> [consultato in data 25/02/2014].

www.provincia.mediocampidano.it - Laveria Brassey <http://www.provincia.mediocampidano.it/mediocampidano/it/laveria_brassey.page;jsessionid=5E19CC26BBBBA699F65082BAF77EF6B7> [consultato in data 25/02/2014].

www.regione.sardegna.it - Annali Idrologici Regione autonoma della Sardegna. <<http://www.regione.sardegna.it/j/v/25?s=205270&v=2&c=5650&t=1>> [consultato in data 30/01/2014].

Allegato I

Carta geologica dell'area di Libiola. In giallo sono evidenziati i punti di campionamento.

DEPOSITI QUATERNARI

Depositi di versante
 Depositi eterogenei ed eterometrici dovuti ad alterazione in posto e localmente rimaneggiati per gravità e/o ruscellamento. Sulla base delle litologie presenti nel substrato sono riconducibili a due tipologie:

- depositi costituiti da clasti grossolani spigolosi con matrice sabbiosa, soggetti a fenomeni di dilavamento e fusso tipo debris-flow. (ag)
- depositi costituiti da argille e limi argillosi con inclusi eterometrici di calcari, arenarie e argilliti dispersi, soggetti a locali fenomeni di fusso per gravità (af)

DOMINIO LIGURE INTERNO SUPERGRUPPO DEL VARA

E' costituito da una successione torbiditica poggiante su formazioni pelagiche di ambiente oceanico a composizione calcareo-silicea, con colate basaltiche e corpi di breccia alla base. La successione giace su di un basamento costituito da ultramafiti di mantello. La successione ha risentito di intense deformazioni polifasiche dall'Eocene all'Oligocene, che ne hanno provocato la strutturazione in tre unità tettoniche principali definite Unità Liguri Interne: U.T. Lavagna, U.T. Gottero, U.T. Bracco-Vai Graviglia.

Formazione di Tavarone (FCT)
 Argilliti di colore da grigio a bruno, fogliettate con sottili intercalazioni di siltiti e calcareniti. Frequentemente caoticizzate inglobano olistoliti derivati da: Arenarie del Gottero (gt), Argille a Palombini (ap), ultramafiti (sr,bs,gb) e breccie ofiolitiche(bc), e calcari mamosi (cm) di età Coniaciano di appartenenza incerta. Paleocene ?inferiore

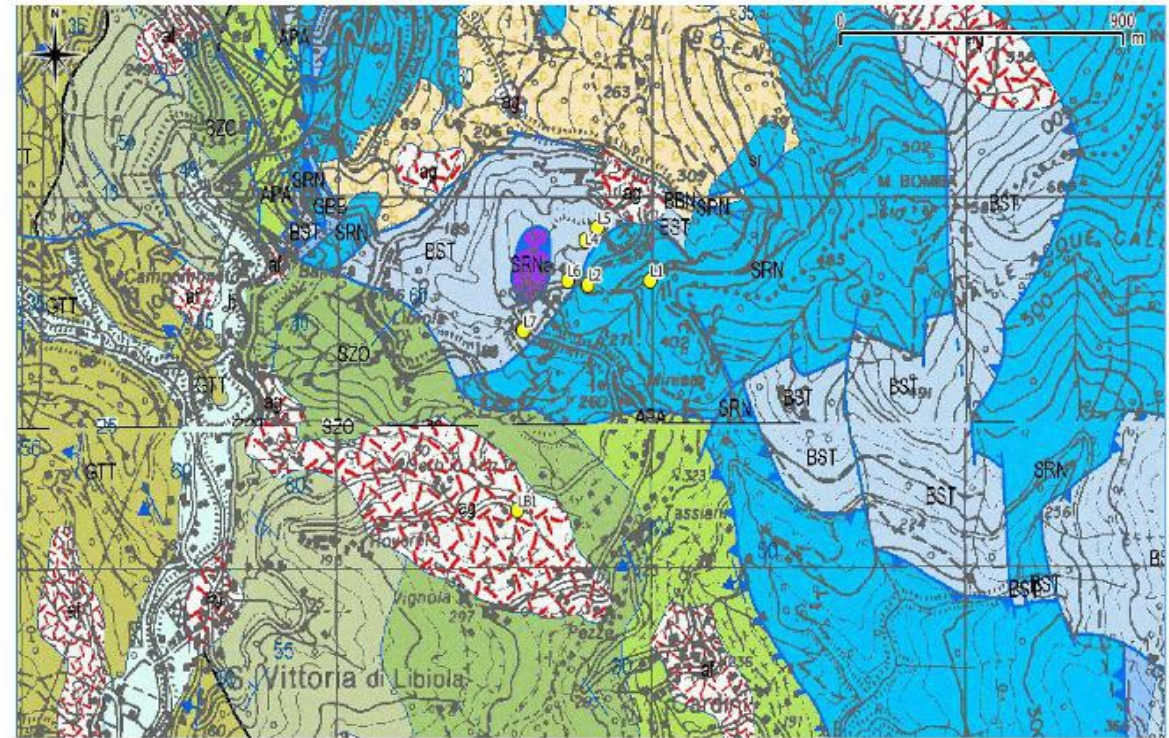
Argilliti di Gaiette (GTT)
 Argilliti policrome finemente fogliettate, con strati da medi a sottili di quarzoareniti fini e più rari frammenti di strati di calcilutiti. Sono presenti pochi di strati di Argille a Palombini (ap). Paleocene

Arenarie di Monte Gottero (GOT)
 Arenarie quarzoso-feldspatiche in strati e banchi alternate ad argilliti. Verso la base sono presenti intercalazioni decametriche di argilliti policrome sottilmente stratificate con strati di mame e lenti di brecciole (Argilliti di M. Vallai auct., GOTa). Campaniano superiore-Paleocene

GRUPPO DEL LAVAGNA
 Comprende le seguenti formazioni: Scisti Zonati, Ardesie di M. Verzi e Scisti Mangesiferi, a composizione argilloso-mamoso-arenacea, con rapporti spaziali di non chiara risoluzione. Rapporti di parziale eteropia sono possibili, oltre che tra le tre formazioni, anche tra Scisti Mangesiferi e Argille a Palombini e tra Scisti Zonati e la porzione inferiore delle Arenarie di Monte Gottero

Scisti Zonati della Forcella (SZO)
 Torbiditi siltoso-arenacei in strati sottili con rari strati di mame localmente anche di spessore notevole. Campaniano superiore

Argille a Palombini (APA)
 Argilliti grigie e siltiti intercalate a strati di calcare micritico di colore grigio scuro (palombino), raramente a base calcarenitica; verso il tetto gli strati di palombino possono mancare. All'interno della formazione sono presenti olistoliti di Arenarie del M.Gottero (gt), serpentiniti (sr), basalti (bs), calcari a caplonella (cl). Hauteriviano ?superiore - Santoniano superiore



COMPLESSO VULCANO-SEDIMENTARIO DEL BARGONASCO
 Associazione di breccie poligeniche di origine sedimentaria a clasti ofiolitici con colate di basalti

Basalti (BST)
 Basalti con struttura a pillow-lavas, breccie basaltiche, basalti massicci. Bathoniano medio - Oxfordiano

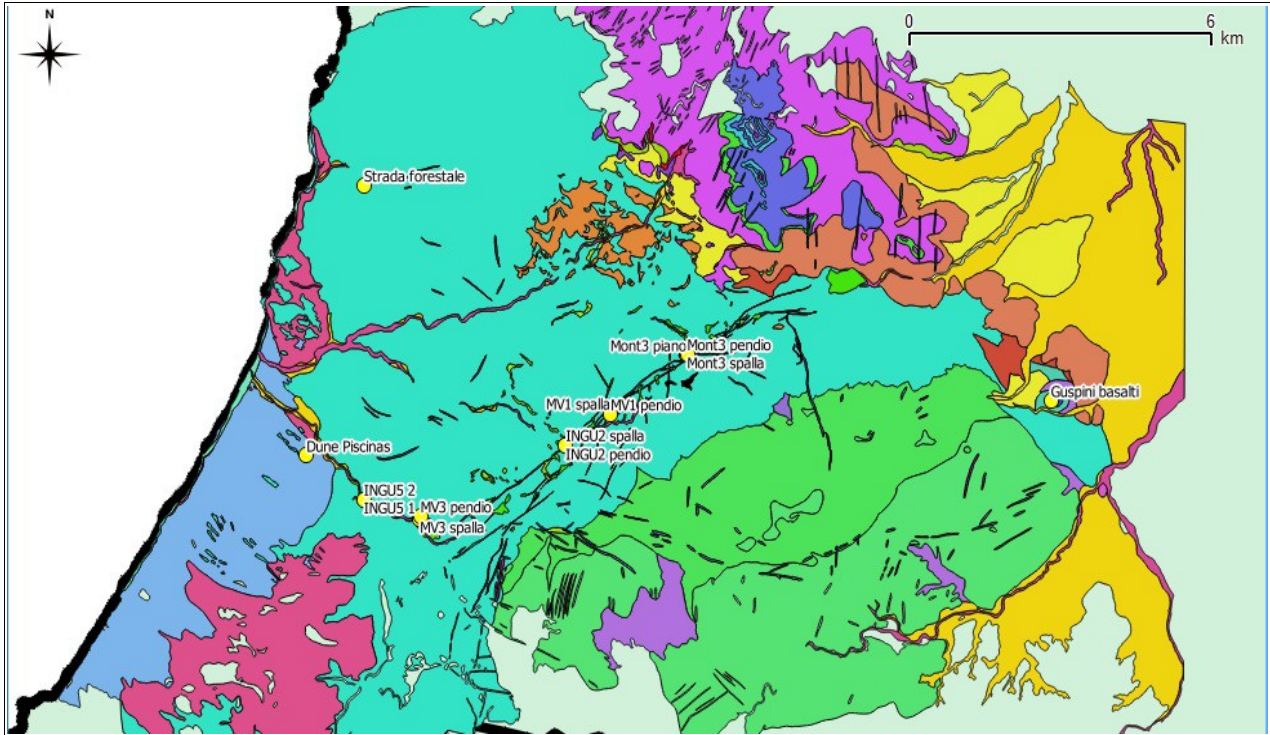
Breccie di Casa Boeno (BBN)
 Breccia a clasti serpentinitici, raramente di Mg-gabbro e basalti in matrice serpentinitica. Sono presenti olistoliti di serpentiniti (sr) e serpentiniti brecciate (sra). Bathoniano medio - Calloviano inferiore

Serpentiniti (SRN)
 Serpentiniti da thersoliti e/o harzburgiti a relitti di strutture tettoniche, peridotiti serpentinite, con filoni gabbroici o basaltici, interessate da metamorfismo oceanico. Al tetto serpentiniti brecciate con abbondanti vene di calcite (Breccia di Levante - Ofioliti p.p. SRNa). Giurassico medio

Gabbri (GBB)
 Gabbri magnesiaci, raramente foliati o pegmatoidi con filoni di basalto, interessati da metamorfismo oceanico. Bajociano - Batoniano

Allegato II

Carta geologica del distretto minerario di Montevecchio. In giallo sono evidenziati i punti di campionamento.



- ARENARIE DI SAN VITO. Metarenarie medio-fini, metasiltiti e metasiltiti micacee di colore grigio.
- ARENARIE DI SAN VITO. Metarenarie micacee, quarziti e metasiltiti. CAMBRIANO MEDIO ORDOVICIANO INF.
- BASALTO DI CUCCURU ZEPARA. Hawaiiite, con inclusi frammenti magmatici di origine mantellica. PLIO-PLEISTOCENE
- CALCARI DI VILLAGRECA. Calcari bioclastici e biocostruiti. AQUITANIANO INF.
- Coltri eluvio-colluviali. Detriti immersi in matrice fine. OLOCENE
- Depositi alluvionali terrazzati. OLOCENE
- Depositi alluvionali. OLOCENE
- Depositi antropici. Discariche minerarie. OLOCENE
- Depositi antropici. Materiali di riporto e aree bonificate. OLOCENE
- Depositi di spiaggia. Sabbie e ghiaie, talvolta con molluschi, etc. OLOCENE
- Depositi di versante. Detriti con clasti angolosi, talora parzialmente cementati. OLOCENE
- Depositi edili. Sabbie di duna ben classate. OLOCENE
- Facies Monte Omu (Subunit intrusiva di Gonnosfanadiga - UNIT INTRUSIVA DI ARBUS). Granodioriti biclitico-anfibolice.
- Facies Rio Mudaregu (Subunit intrusiva di Gonnosfanadiga). Quarzo monzogabbro-norite. CARBONIFERO SUR - PERMIANO
- Filoni basaltici a serialità transizionale, di composizione basaltica olivinica e trachibasaltica. CARBONIFERO SUR - PERMIANO
- Filoni e ammassi di micrograniti. CARBONIFERO SUR - PERMIANO
- Filoni idrotermali a prevalente quarzo, mineralizzati a barite e fluorite, talora anche con solfuri metallici (Pb, Zn, Cu, Fe, etc). CARBONIFERO SUR - PERMIANO
- FORMAZIONE DI USSANA. Conglomerati e breccie, carbonati giurassici, vulcaniti oligoceniche;
- Litofacies nel Subsistema di Portoscuso (SINTEMA DI PORTOVESME). Ghiaie alluvionali terrazzate, con subordinate sabbie. PLEISTOCENE SUR
- Litofacies nel Subsistema di Portoscuso (SINTEMA DI PORTOVESME). Sabbie e arenarie ediche con subordinati detriti e depositi alluvionali. PLEISTOCENE SUR
- Litofacies nell'UNIT DI SCHINA SERRA MIANA. Tufi e tufti spesso fossiliferi. AQUITANIANO-BURDIGALIANO
- Metavulcaniti intermedio-acide. Filoni di metavulcaniti dacitico-riodacitiche grigio-scuri.
- MUSCHELKALK AUCT. Calcari laminati sottilmenti stratificati e calcari dolomitici in grossi strati. TRIASSICO MEDIO (LADINICO)
- Porfidi granitici, a struttura da africana a porfirica per fenocristalli di Qtz, Fsp e Bt. CARBONIFERO SUR - PERMIANO
- Subsistema di Calamosca (Pandhina Tirreniana Auct.) (SINTEMA DI PORTOVESME). Conglomerati e arenarie litorali a cemento carbonatico, con malacofauna. PLEISTOCENE SUR
- Subunit intrusiva di Rio Terra Maistus (UNIT INTRUSIVA DI ARBUS). Leucograniti a due miche e cordierite. CARBONIFERO SUR - PERMIANO
- UNIT DI CASE CILURUS. Depositi di flusso piroclastico in facies ignimbritica a chimismo riolitico, con cristalli liberi di Pl, Sa, Qtz, Bt, con tufti associate. AQUITANIANO-BURDIGALIANO
- UNIT DI CUCCURU PIRASTU. Basalti e subordinate andesiti basaltiche, in filoni e sills. (K/Ar 18-16 Ma: Assorgia et alii, 1985). BURDIGALIANO
- UNIT DI MONTE ARCUENTU. Prevalenti andesiti in colate autoclastiche, con intercalazioni di breccie, scorie saldate e livelli di base surge a laminazione piano-parallela in facies distale. BURDIGALIANO
- UNIT DI SCHINA SERRA MIANA. Basalti ed andesiti in prevalenza basaltiche, con giacitura in colate, di ambiente subacqueo, a pillows.
- UNIT DI MONTE MAIORE. Andesiti basaltiche ed andesiti in colate di breccie e mega-breccie, anche di ambiente subacqueo.
- UNIT DI MONTE TOGORO. Basalti e andesiti con giaciture in cupole di ristagno ed in colate.

Allegato III

Tabella identificativa della tipologia di sito, della dimensione dei campioni vegetali di *D. viscosa* raccolti e delle coordinate dei punti di campionamento.

	suolo minerario	suolo non minerario	Dimensione pianta	coordinate x (m)	coordinate y (m)
MONTEVECCHIO					
Mont3 piano	X		1	461399	4377564
Mont3 spalla	X		1	461412	4377571
Mont3 pendio	X		2	461414	4377579
MV1 pendio	X		2	459898	4376450
MV1 spalla	X		2	459892	4376467
INGU2 spalla	X		2	459007	4375873
INGU2 pendio	X		1	459000	4375855
MV3 spalla	X		2	456116	4374482
MV3 pendio	X		1	456126	4374531
INGU5 1	X		1	455000	4374847
INGU5 2	X		1	455001	4374850
Strada forestale		X	1	455008	4380750
Guspini Basalti		X	3	468628	4376702
Piscinas Dune		X	1	453865	4375672
LIBIOLA					
L1	X		1	535921	4905572
L2	X		1	535724	4905562
L4	X		2	535714	4905682
L5	X		2	535754	4905715
L6	X		1	535657	4905573
L7	X		2	535517	4905436
LB1		X	3	535499	4904953
LB2		X	2	533403	4902193
SITI NON MINERARI					
F1		X	2	725501	4905373
F2		X	2	726867	4902080
F3		X	2	720739	4900799
F4		X	3	725316	4896734
F5		X	3	730850	4909838
PG		X	2	780146	4780354
ITAS		X	3	754348	4925136
Gesso		X	2	701520	4905215
Cervia		X	3	764890	4905060

1: piccola taglia; 2: media taglia; 3: grande taglia

Datum: WGS84 UTM 32

Allegato IV

Valori di pH e conduttività elettrica relativi ai tre siti, Montevecchio, Libiola e siti non minerari.

SITO	Reazione in	CE 1:2,5 25°C
	H ₂ O	
	pH	dS/m
MONTEVECCHIO		
Mont3 piano	7.12	0.17
Mont3 spalla	8.90	0.14
Mont3 pendio	7.99	0.11
Strada forestale	7.95	0.23
MV1 pendio	7.40	0.28
MV1 spalla	8.38	0.26
INGU2 spalla	8.08	0.36
INGU2 pendio	8.03	0.87
MV3 spalla	8.25	0.35
MV3 pendio	6.34	0.48
INGU5 1	6.99	0.28
INGU5 2	6.95	0.25
Guspini Basalti	6.22	0.41
Piscinas Dune	9.00	0.07
LIBIOLA		
L1	7.48	0.04
L2	7.01	0.05
L4	4.70	0.11
L5	7.00	0.26
L6	5.42	0.13
L7	4.57	0.20
LB1	7.89	0.25
LB2	7.66	0.26
SITI NON MINERARI		
F1	8.44	0.20
F2	7.94	0.22
F3	7.95	0.30
F4	8.09	0.25
F5	8.23	0.27
PG	7.67	0.24
ITAS	8.42	0.14
Gesso	8.02	0.282
Cervia	8.06	0.626

Allegato V

Concentrazioni degli elementi maggiori (wt%) e concentrazioni totali (ppm) di Cu, Ni, Pb e Zn nei suoli di Monteverchio.

MONTEVECCHIO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Cu	Ni	Pb	Zn
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm
Mont3 piano	58.85	1.04	24.63	5.22	0.2	1.51	0.33	0.58	5.78	0.14	1.71	282	32	3500	10500
Mont3 spalla	66.24	0.55	13.95	7.07	0.27	1.23	0.84	2.44	2.82	0.13	4.45	36	41	95	4500
Mont3 pendio	59.94	0.92	21.56	5.8	0.21	1.39	0.27	0.63	5.01	0.15	4.13	18	49	500	5000
MV1 pendio	68.62	0.58	15.87	4.93	0.25	1.11	0.32	1.11	3.39	0.12	3.71	114	27	480	5400
MV1 spalla	62.01	0.77	19.32	4.83	0.17	1.45	0.36	0.99	4.33	0.13	5.64	54	40	250	5300
INGU2 spalla	59.76	0.77	19.19	5.24	0.18	1.63	1.49	1.73	4.59	0.13	5.31	85	48	420	8100
INGU2 pendio	58.49	0.8	19.7	5.54	0.2	1.63	1.23	1.88	4.71	0.14	5.67	70	48	600	9400
MV3 spalla	57.82	0.93	22.52	3.36	0.17	1.71	1.28	1.12	5.97	0.14	4.99	62	41	740	5800
MV3 pendio	68.83	0.36	9.01	7.64	0.35	1.43	3.45	1.68	1.89	0.09	5.27	153	27	900	7500
INGU5 1	52.07	0.79	19.69	4.5	0.11	2.01	0.7	0.92	4.02	0.13	15.05	23	27	120	510
INGU5 2	54.79	0.72	17.49	4.51	0.09	2.01	1.44	1.05	3.65	0.25	13.99	23	27	150	370
Strada forestale	51.23	0.99	23.07	7.45	0.11	2.14	0.43	0.92	4.54	0.11	9.01	35	45	44	129
Guspini Basalti	43.38	2.19	20.3	8.68	0.17	1.83	1.79	1.1	2.16	0.36	18.04	39	66	90	166
Piscinas Dune	85.34	0.13	5.34	0.84	0.08	0.63	2.78	1.15	1.66	0.05	1.99	1.5	5	21	8

Allegato VI

Concentrazioni degli elementi maggiori (wt%) e concentrazioni totali (ppm) di Cu, Ni, Pb e Zn nei suoli di Libiola e dei siti non minerari.

LIBIOLA	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	LOI	Cu	Ni	Pb	Zn
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm
L1	40.11	0.21	5.72	9.77	0.16	26.56	1.31	0.32	0.05	0.05	15.74	352	1920	32	76
L2	36.17	0.46	6.58	13.25	0.16	25.09	0.99	0.36	0.12	0.08	16.75	1030	1550	43	132
L4	34.99	1.55	12.37	21.02	0.09	8.59	0.64	0.64	0.46	0.13	19.5	3100	244	24	161
L5	36.34	1.13	10.48	20.37	0.11	13.94	1.1	0.52	0.49	0.14	15.4	2280	400	67	145
L6	30.33	1.43	13.52	17.75	0.19	11.58	1.54	0.58	0.32	0.3	22.46	1370	276	15	470
L7	31.2	1.14	11.85	22.79	0.16	16.03	1.31	0.35	0.17	0.22	14.75	1470	455	82	510
LB1	39.19	0.5	9.45	3.37	0.16	2.6	24.17	0.92	1.68	0.2	17.76	46	77	38	85
LB2	52.28	0.74	17.79	6.42	0.17	3.82	1.46	1.04	2.55	0.19	13.55	159	239	27	197
SITI NON MINERARI															
F1	41.27	0.58	12.66	4.94	0.13	3.29	14.74	0.68	2.02	0.15	19.55	33	64	21	76
F2	42.23	0.53	11.64	4.12	0.12	2.97	13.21	0.96	1.8	0.16	22.26	52	52	21	69
F3	43.81	0.58	12.89	4.89	0.1	3.33	10.92	0.71	2.11	0.13	20.52	22	75	17	92
F4	52.21	0.64	14.88	4.87	0.16	3.33	6.57	1.15	2.51	0.2	13.49	63	68	36	95
F5	45.1	0.59	12.42	4.37	0.14	3.88	14.28	1.21	2.12	0.19	15.71	31	59	22	75
PG	22.23	0.34	7.3	2.44	0.14	1.49	30.84	0.65	0.96	0.17	33.45	86	47	40	389
ITAS	34.98	0.45	8.6	3.47	0.15	2.9	24.29	0.78	1.52	0.16	22.72	27	52	24	55
Gesso	42.01	0.54	12.91	4.53	0.11	4.08	12.18	0.9	2.18	0.15	20.41	25	64	20	80
Cervia	40.61	0.57	13	5.23	0.13	3.77	13.45	0.7	2.14	0.15	20.24	35	80	20	89

Allegato VII

Concentrazioni frazione biodisponibile nei suoli estratta in DTPA per i tre siti.

METALLO	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
MATRICE	biodisp.	biodisp.	biodisp.	biodisp.	biodisp.
	mg·kg⁻¹	mg·kg⁻¹	mg·kg⁻¹	mg·kg⁻¹	mg·kg⁻¹
MONTEVECCHIO					
Mont3 piano	11.07	0.28	247.3	516.3	6.48
Mont3 spalla	0.457	0.37	7.27	185.0	0.82
Mont3 pendio	1.426	0.24	49.5	193.4	0.90
MV1 pendio	7.89	0.33	16.58	381.86	4.97
MV1 spalla	4.98	0.52	58.18	399.86	6.65
INGU2 spalla	5.67	0.50	6.11	611.56	5.20
INGU2 pendio	4.60	0.86	12.55	611.11	5.15
MV3 spalla	5.27	0.59	8.91	627.51	3.62
MV3 pendio	5.83	0.16	49.63	561.22	2.34
INGU5 1	1.88	0.44	42.68	80.17	1.65
INGU5 2	2.29	1.23	75.78	100.19	0.42
Strada forestale	0.965	0.36	2.62	2.27	0.49
Guspini Basalti	0.67	0.35	10.57	7.83	0.13
Piscinas Dune	0.03	0.01	0.30	0.54	0.05
LIBIOLA					
L1	17.31	42.20	7.25	23.80	0.20
L2	76.01	46.62	6.26	2.40	0.22
L4	179.05	3.80	2.62	5.79	0.10
L5	61.15	3.98	0.63	1.14	0.06
L6	63.71	5.48	6.26	8.09	0.36
L7	82.16	11.59	0.00	22.56	0.23
LB1	1.11	0.14	0.30	7.06	0.06
LB2	12.96	1.00	9.57	9.00	0.18
SITI NON MINERARI					
F1	0.57	0.16	1.07	0.14	0.04
F2	6.24	0.47	2.06	1.39	0.08
F3	2.61	1.14	1.07	2.41	0.08
F4	7.93	0.32	2.06	2.34	0.12
F5	2.77	0.30	1.07	1.92	0.07
PG	12.52	0.48	11.22	31.85	0.21
ITAS	1.54	0.37	3.04	1.06	0.20
Gesso	0.88	0.68	0.75	0.77	0.07
Cervia	2.31	0.56	1.40	0.36	0.08

Allegato VIII

Concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd nelle tre porzione della pianta di *D. viscosa* nel sito di Montevercchio.

METALLO	Cu			Ni			Pb			Zn			Cd		
	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie
MATRICE	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹
MONTEVECCHIO															
Mont3 piano	13.24	9.99	27.27	1.047	0.899	4.63	46.6	31.2	185.06	176.2	195.4	1235.2	9.39	9.042	11.79
Mont3 spalla	5.23	5.19	10.80	0.202	2.399	4.80	22.85	24.72	112.29	167.2	235.3	691.4	2.33	2.69	5.53
Mont3 pendio	6.66	5.36	9.90	0.521	0.940	2.41	18.6	8.18	40.00	95.4	86.7	551.9	3.86	5.18	7.87
MV1 pendio	5.54	5.20	27.17	0.205	0.62	6.84	3.39	5.46	94.51	103.13	190.62	1577.28	6.45	8.19	15.63
MV1 spalla	10.14	6.17	14.51	1.60	0.89	2.54	6.05	5.88	6.39	245.92	237.54	969.05	9.22	13.54	17.13
INGU2 spalla	7.46	3.53	14.79	1.58	1.42	4.05	3.17	7.81	44.49	417.13	117.86	715.13	7.70	6.56	11.12
INGU2 pendio	5.77	4.96	18.45	2.75	1.38	5.22	23.55	10.93	91.38	294.31	264.12	1079.34	7.32	9.31	13.01
MV3 spalla	8.04	5.35	16.47	1.71	0.27	3.59	2.66	1.62	44.35	207.62	102.98	1032.39	11.82	10.93	13.53
MV3 pendio	16.04	5.46	40.30	1.82	0.84	7.75	53.12	8.06	124.16	288.51	137.17	1776.91	6.83	5.36	15.13
INGU5 1	14.36	7.89	15.65	2.07	1.11	2.46	7.10	2.51	11.89	53.63	38.74	118.83	1.28	1.35	2.43
INGU5 2	7.83	6.39	10.97	1.28	1.00	2.84	3.34	2.01	20.81	30.87	32.06	146.09	1.35	1.87	2.44
Strada forestale	8.39	3.20	10.26	2.726	0.477	4.69	1.38	0.51	4.76	10.24	10.10	78.88	0.29	0.15	0.58
Guspini Basalti	5.09	6.64	10.18	1.53	1.67	1.88	2.25	0.62	3.21	10.87	5.65	43.07	0.28	0.40	0.54
Piscinas Dune	4.43	4.99	8.81	3.45	2.51	3.21	1.34	0.57	4.08	27.30	18.74	54.28	0.44	0.21	0.34

Allegato IX

Concentrazioni totali di Cu, Ni, Pb, Zn e Cd nelle tre porzioni della pianta di *D. viscosa* nel sito di Libiola e nei siti non minerari.

Metallo	Cu			Ni			Pb			Zn			Cd		
	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie	radici	fusto	foglie
Matrice	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
LIBIOLA															
L1	31.28	20.32	29.20	81.14	37.55	75.26	2.99	2.59	4.09	30.07	71.33	59.65	0.26	0.49	0.24
L2	28.13	15.07	38.25	48.06	28.24	56.40	2.04	1.04	3.53	27.57	38.97	66.81	0.35	0.42	0.35
L4	151.14	13.58	70.44	12.60	1.72	7.73	7.58	0.63	1.72	37.41	35.33	66.04	0.78	0.74	0.76
L5	135.16	32.30	113.09	17.53	8.92	21.12	2.35	0.70	1.40	40.32	48.69	46.77	0.28	0.25	0.19
L6	161.65	32.54	71.87	39.56	6.97	69.29	51.89	2.04	15.58	81.37	41.11	124.88	2.78	1.37	1.98
L7	397.90	36.07	110.67	93.35	27.54	49.92	1.64	0.39	1.76	232.05	131.00	208.99	0.93	2.62	2.62
LB1	16.63	12.58	14.27	3.16	2.21	4.93	2.64	0.23	0.58	81.71	15.37	59.04	0.28	0.30	0.22
LB2	21.56	14.26	31.83	6.94	3.68	14.78	18.59	0.64	6.03	15.32	15.74	92.03	0.23	0.21	0.26
SITI NON MINERARI															
F1	8.34	5.28	12.98	2.06	1.32	2.13	0.70	0.39	0.71	15.32	15.32	38.67	0.11	0.06	0.12
F2	11.48	7.45	15.65	1.55	2.70	2.65	0.64	1.68	0.65	15.30	15.36	68.81	0.06	0.07	0.16
F3	13.03	9.85	11.04	2.88	2.14	3.51	0.65	0.66	0.65	39.27	34.93	64.31	0.16	0.18	0.16
F4	8.86	7.05	14.51	7.41	1.39	2.45	0.64	1.66	0.04	15.27	15.18	36.98	0.42	0.23	0.47
F5	11.77	4.89	14.47	3.09	2.07	4.01	0.04	0.04	0.10	6.87	6.87	41.51	0.17	0.13	0.27
PG	14.50	15.47	20.97	2.37	1.75	2.81	1.17	0.31	1.80	15.40	36.94	103.06	0.07	0.12	0.27
ITAS	10.73	9.31	9.12	1.71	1.73	1.09	0.19	0.04	0.10	6.82	18.08	42.48	0.14	0.20	0.29
Gesso	11.09	5.51	13.40	2.35	0.37	1.72	0.04	0.04	0.37	6.72	6.82	26.79	0.05	0.04	0.06
Cervia	11.92	8.20	14.47	1.16	0.78	1.01	0.04	0.04	0.13	30.29	30.67	85.44	0.29	0.32	0.55

Allegato X

Risultati del Test di *Shapiro Wilk* effettuato per i tre siti su: elementi maggiori, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd nei suoli (contenuto totale e frazione biodisponibile) e nelle tre porzioni della pianta. In tabella vengono riportati i valori della statistica *W* e del *p-value*.

	Montevecchio		Libiola		Siti non minerari	
	W	p-value	W	p-value	W	p-value
Cu.XRF	0.776	0.003	0.930	0.516	0.841	0.059
Cu.biodisp.	0.911	0.162	0.850	0.122	0.837	0.053
Cu.radici	0.872	0.044	0.769	0.020	0.962	0.824
Cu.fusto	0.901	0.116	0.778	0.025	0.861	0.099
Cu.foglie	0.800	0.005	0.913	0.416	0.917	0.365
Ni.XRF	0.943	0.456	0.745	0.007	0.961	0.808
Ni.biodisp.	0.889	0.079	0.725	0.004	0.882	0.164
Ni.radici	0.957	0.678	0.884	0.204	0.712	0.002
Ni.fusto	0.907	0.143	0.830	0.059	0.979	0.959
Ni.foglie	0.924	0.250	0.886	0.215	0.963	0.830
Pb.XRF	0.578	0.000	0.908	0.343	0.769	0.009
Pb.biodisp.	0.624	0.000	0.890	0.236	0.579	0.000
Pb.radici	0.744	0.001	0.769	0.013	0.860	0.096
Pb.fusto	0.758	0.002	0.833	0.063	0.744	0.005
Pb.foglie	0.864	0.035	0.735	0.006	0.787	0.014
Zn.XRF	0.893	0.089	0.775	0.016	0.507	0.000
Zn.biodisp.	0.869	0.040	0.832	0.062	0.466	0.000
Zn.radici	0.922	0.231	0.711	0.003	0.814	0.030
Zn.fusto	0.912	0.169	0.826	0.054	0.875	0.138
Zn.foglie	0.914	0.180	0.768	0.013	0.905	0.285
Cd.biodisp.	0.867	0.038	0.921	0.435	0.803	0.022
Cd.radici	0.904	0.128	0.648	0.001	0.854	0.083
Cd.fusto	0.928	0.283	0.750	0.008	0.949	0.681
Cd.foglie	0.889	0.078	0.725	0.004	0.919	0.385
SiO ₂	0.934	0.350	0.864	0.130	0.869	0.121
TiO ₂	0.807	0.006	0.939	0.599	0.860	0.095
Al ₂ O ₃	0.885	0.069	0.968	0.880	0.851	0.075
Fe ₂ O ₃	0.947	0.515	0.925	0.472	0.870	0.123
MnO	0.944	0.466	0.831	0.061	0.980	0.964
MgO	0.959	0.711	0.931	0.522	0.862	0.100
CaO	0.858	0.028	0.453	0.000	0.849	0.072
Na ₂ O	0.890	0.080	0.889	0.231	0.872	0.128
K ₂ O	0.952	0.592	0.757	0.010	0.880	0.157
P ₂ O ₅	0.743	0.001	0.978	0.949	0.930	0.479
LOI	0.822	0.010	0.938	0.591	0.861	0.098
pH	0.949	0.550	0.849	0.094	0.948	0.663
CE	0.845	0.019	0.882	0.195	0.730	0.003

Allegato XI

Matrice di correlazione di Spearman relativa al sito di Montevecchio. In tabella vengono riportate solo le variabili che presentano una correlazione superiore al valore critico per la correlazione di Spearman con livello di significatività 1% (0.727).

	Cu..XRF	Cu.biodisp.	Cu.fusto	Cu.foglie	Pb.XRF	Pb.radici	Pb.fusto	Pb.foglie	Zn.XRF	Zn.biodisp.	Zn.radici	Zn.fusto	Zn.foglie	Cd.biodisp.	Cd.radici	Cd.fusto	Cd.foglie	SiO2	TiO2	Al2O3	MgO
Cu..XRF	1																				
Cu.biodisp.	0.849	1																			
Cu.radici	0.330	0.543																			
Cu.fusto	0.068	0.218	1.000																		
Cu.foglie	0.849	0.877	0.218	1.000																	
Ni.XRF	0.038	-0.174	-0.229	-0.276																	
Ni.biodisp.	0.013	0.090	-0.055	0.134																	
Ni.radici	-0.183	-0.196	-0.292	-0.029																	
Ni.fusto	-0.378	-0.578	-0.055	-0.477																	
Ni.foglie	0.618	0.437	-0.464	0.618																	
Pb.XRF	0.713	0.829	0.244	0.780	1.000																
Pb.biodisp.	0.288	0.534	0.771	0.464	0.574																
Pb.radici	0.466	0.451	0.336	0.613	0.679	1.000															
Pb.fusto	0.475	0.411	0.147	0.459	0.635	0.890	1.000														
Pb.foglie	0.708	0.662	0.024	0.749	0.758	0.776	0.807	1.000													
Zn.XRF	0.832	0.829	0.051	0.802	0.899	0.662	0.736	0.798	1.000												
Zn.biodisp.	0.730	0.758	-0.068	0.701	0.846	0.464	0.547	0.662	0.916	1.000											
Zn.radici	0.678	0.648	-0.134	0.648	0.710	0.565	0.662	0.657	0.881	0.916	1.000										
Zn.fusto	0.590	0.516	-0.055	0.596	0.587	0.714	0.798	0.710	0.758	0.670	0.802	1.000									
Zn.foglie	0.827	0.855	0.029	0.873	0.864	0.675	0.631	0.851	0.868	0.807	0.776	0.785	1.000								
Cd.biodisp.	0.728	0.802	0.068	0.701	0.701	0.503	0.582	0.552	0.859	0.793	0.811	0.785	0.763	1.000							
Cd.radici	0.669	0.771	0.055	0.657	0.824	0.451	0.556	0.626	0.873	0.916	0.846	0.732	0.802	0.868	1.000						
Cd.fusto	0.651	0.723	0.095	0.635	0.771	0.464	0.543	0.538	0.829	0.873	0.820	0.807	0.798	0.877	0.938	1.000					
Cd.foglie	0.708	0.793	0.051	0.723	0.758	0.525	0.495	0.604	0.763	0.798	0.767	0.780	0.903	0.829	0.829	0.903	1.000				
SiO2	0.158	0.160	-0.226	0.125	0.182	0.284	0.358	0.407	0.204	0.174	0.371	0.455	0.451	0.178	0.275	0.248	0.393	1.000			
TiO2	0.104	0.055	0.249	-0.035	0.150	-0.106	-0.075	-0.198	0.108	0.059	-0.185	-0.220	-0.185	0.121	0.048	0.057	-0.134	-0.781	1.000		
Al2O3	0.106	0.143	0.187	0.037	0.262	-0.024	0.002	-0.086	0.191	0.143	-0.112	-0.112	-0.064	0.231	0.191	0.156	-0.024	-0.692	0.955	1.000	
Fe2O3	0.251	-0.095	-0.121	-0.033	0.024	0.275	0.253	0.160	0.064	-0.029	-0.002	-0.002	0.024	-0.108	-0.248	-0.204	-0.051	-0.138	0.260	0.143	
MnO	0.604	0.427	-0.044	0.487	0.600	0.728	0.761	0.794	0.626	0.524	0.555	0.635	0.710	0.420	0.407	0.440	0.591	0.458	-0.140	-0.117	
MgO	-0.099	-0.042	0.163	0.007	-0.139	-0.253	-0.394	-0.355	-0.156	-0.086	-0.244	-0.423	-0.350	-0.106	-0.196	-0.222	-0.300	-0.930	0.603	0.557	1.000
CaO	-0.015	-0.204	-0.116	-0.064	-0.204	-0.262	-0.323	-0.178	-0.165	-0.020	0.059	-0.319	-0.200	-0.393	-0.209	-0.284	-0.301	0.037	-0.326	-0.473	0.101
Na2O	0.204	-0.090	-0.552	0.114	-0.040	0.031	0.141	0.266	0.176	0.310	0.460	0.326	0.211	-0.026	0.099	0.128	0.387	-0.546	-0.616	-0.319	
K2O	0.224	0.402	-0.020	0.244	0.552	0.165	0.297	0.240	0.543	0.565	0.354	0.275	0.284	0.565	0.622	0.543	0.327	-0.363	0.636	0.789	0.319
P2O5	-0.066	-0.016	0.462	-0.116	0.212	0.089	0.172	-0.069	0.121	0.145	-0.047	-0.069	-0.150	-0.011	0.085	0.174	-0.074	-0.587	0.610	0.516	0.394
LOI	-0.229	-0.270	0.134	-0.147	-0.367	-0.218	-0.398	-0.516	-0.327	-0.226	-0.222	-0.358	-0.446	-0.231	-0.420	-0.297	-0.292	-0.736	0.295	0.147	0.797
pH	-0.220	-0.262	-0.574	-0.305	-0.182	-0.204	0.073	-0.042	-0.007	0.125	0.253	0.341	-0.020	0.147	0.279	0.244	0.090	0.459	-0.315	-0.191	-0.465
CE	0.569	0.427	0.004	0.563	0.363	0.165	0.026	0.156	0.455	0.530	0.491	0.189	0.370	0.339	0.244	0.350	0.383	-0.264	0.148	0.020	0.345

AllegatoXII

Matrice di correlazione di Spearman relativa al sito di Libiola. In tabella vengono riportate solo le variabili che presentano una correlazione superiore al valore critico per la correlazione di Spearman con livello di significatività 5% (0.886).

	Cu.XRF	Cu.biodisp.	Cu.radici	Ni.XRF	Ni.biodisp.	Ni.radici	Ni.fusto	Pb.XRF	Zn.foglie	Cd.radici	Fe2O3	MgO	Na2O
Cu.XRF	1.000												
Cu.biodisp.	0.833	1.000											
Cu.radici	0.786	0.762	1.000										
Cu.fusto	0.405	0.357	0.762										
Cu.foglie	0.833	0.619	0.786										
Ni.XRF	0.238	0.357	0.357	1.000									
Ni.biodisp.	0.214	0.452	0.381	0.952	1.000								
Ni.radici	0.310	0.500	0.619	0.905	0.905	1.000							
Ni.fusto	-0.071	0.048	0.143	0.929	0.881	0.833	1.000						
Ni.foglie	0.048	0.167	0.381	0.833	0.857	0.810	0.833						
Pb.XRF	0.071	0.048	0.024	0.381	0.286	0.381	0.476	1.000					
Pb.biodisp.	-0.347	-0.275	-0.335	0.132	0.156	-0.060	0.180	-0.587					
Pb.radici	-0.214	-0.310	-0.190	-0.500	-0.476	-0.524	-0.500	-0.905					
Pb.fusto	0.024	0.000	0.119	0.643	0.643	0.452	0.619	-0.310					
Pb.foglie	-0.167	0.024	0.190	0.262	0.381	0.333	0.310	-0.524					
Zn.XRF	0.429	0.476	0.667	-0.190	-0.071	0.167	-0.238	-0.071					
Zn.biodisp.	-0.381	-0.190	0.143	0.190	0.143	0.381	0.286	-0.143					
Zn.radici	0.214	0.143	0.476	-0.143	-0.143	0.143	-0.143	0.310					
Zn.fusto	0.452	0.405	0.714	0.810	0.714	0.905	0.738	0.429					
Zn.foglie	0.071	0.429	0.500	0.095	0.286	0.429	0.095	-0.143	1.000				
Cd.biodisp.	0.072	0.419	0.551	0.479	0.659	0.707	0.467	-0.144	0.850				
Cd.radici	0.575	0.731	0.766	0.096	0.275	0.371	-0.084	-0.072	0.515	1.000			
Cd.fusto	0.452	0.690	0.810	0.357	0.452	0.643	0.167	-0.071	0.571	0.826			
Cd.foglie	0.357	0.714	0.690	0.143	0.333	0.476	0.000	-0.190	0.905	0.755			
SiO2	-0.643	-0.762	-0.810	-0.143	-0.310	-0.405	0.048	0.048	-0.500	-0.994			
TiO2	0.714	0.595	0.690	-0.381	-0.310	-0.119	-0.595	-0.310	0.357	0.671			
Al2O3	0.214	0.143	0.286	-0.595	-0.500	-0.357	-0.619	-0.476	0.524	0.228			
Fe2O3	0.929	0.881	0.905	0.333	0.333	0.524	0.071	0.238	0.333	0.683	1.000		
MnO	-0.583	-0.393	-0.101	-0.101	0.051	0.051	0.140	-0.342	0.583	0.019	-0.431		
MgO	0.238	0.357	0.357	1	0.952	0.905	0.929	0.381	0.095	0.096	0.333	1.000	
CaO	-0.707	-0.719	-0.287	-0.455	-0.419	-0.299	-0.168	-0.192	0.132	-0.120	-0.587	-0.455	
Na2O	-0.262	-0.357	-0.452	-0.952	-0.881	-0.929	-0.881	-0.476	-0.071	-0.204	-0.405	-0.952	1.000
K2O	-0.190	-0.452	-0.405	-0.905	-0.929	-0.881	-0.786	-0.167	-0.214	-0.323	-0.310	-0.905	0.905
P2O5	-0.024	-0.048	0.333	-0.500	-0.381	-0.143	-0.381	-0.071	0.500	0.503	0.143	-0.500	0.357
LOI	0.167	0.238	0.143	-0.167	-0.024	-0.167	-0.333	-0.571	-0.095	0.563	0.024	-0.167	0.119
pH	-0.881	-0.905	-0.952	-0.310	-0.357	-0.548	-0.048	-0.095	-0.476	-0.790	-0.976	-0.310	0.381
CE	-0.084	-0.407	-0.180	-0.635	-0.695	-0.551	-0.455	0.216	-0.108	-0.247	-0.096	-0.635	0.599

Allegato XIII

Matrice di correlazione di Spearman relativa ai siti non minerari. In tabella vengono riportate solo le variabili che presentano una correlazione superiore al valore critico per la correlazione di Spearman con livello di significatività al 5% (0.786).

	Cu.XRF	Cu.biodisp.	Cu.fusto	Ni.XRF	Pb.XRF	Pb.biodisp.	Zn.fusto	Cd.radici	Cd.fusto	SiO2	TiO2	Al2O3	MnO	MgO	K2O
Cu.XRF	1														
Cu.biodisp.	0.667	1													
Cu.radici	0.050	0.483													
Cu.fusto	0.133	0.367	1												
Cu.foglie	0.854	0.787	0.059												
Ni.XRF	-0.311	-0.311	-0.143	1											
Ni.biodisp.	-0.333	0.033	0.600	0.286											
Ni.radici	-0.017	0.417	-0.183	0.050											
Ni.fusto	0.067	0.567	0.283	-0.403											
Ni.foglie	0.033	0.567	-0.033	-0.261											
Pb.XRF	0.672	0.555	0.084	-0.648	1										
Pb.biodisp.	0.672	0.604	0.621	-0.537	0.734	1									
Pb.radici	0.366	0.298	0.434	-0.288	0.305	0.391									
Pb.fusto	0.374	0.444	0.131	0.000	0.061	0.213									
Pb.foglie	0.126	-0.025	0.328	-0.288	-0.157	0.013									
Zn.XRF	0.367	0.467	0.383	0.319	0.109	0.102									
Zn.biodisp.	0.233	0.833	0.500	-0.277	0.395	0.409									
Zn.radici	0.200	0.233	0.517	0.370	-0.286	0.128									
Zn.fusto	0.217	0.317	0.900	-0.084	0.042	0.579	1.000								
Zn.foglie	0.383	0.450	0.717	-0.235	0.076	0.587	0.867								
Cd.biodisp.	0.443	0.630	0.800	-0.348	0.579	0.887	0.621								
Cd.radici	0.117	0.217	-0.050	0.571	0.109	0.094	0.067	1.000							
Cd.fusto	0.150	0.283	0.350	0.429	0.126	0.400	0.367	0.867	1.000						
Cd.foglie	0.429	0.412	0.294	0.174	0.403	0.588	0.319	0.773	0.924						
SiO2	-0.150	0.217	-0.517	0.395	-0.168	-0.434	-0.550	0.400	0.083	1.000					
TiO2	-0.134	-0.033	-0.603	0.646	-0.173	-0.513	-0.485	0.669	0.251	0.828	1.000				
Al2O3	-0.133	-0.200	-0.333	0.899	-0.445	-0.511	-0.383	0.500	0.317	0.533	0.695	1.000			
Fe2O3	-0.233	-0.467	-0.300	0.924	-0.647	-0.587	-0.117	0.450	0.233	0.283	0.628	0.800	1.000		
MnO	0.521	0.353	-0.050	-0.301	0.873	0.618	-0.067	0.487	0.471	-0.050	0.097	-0.134	1.000		
MgO	-0.460	-0.326	-0.603	0.633	-0.557	-0.825	-0.644	0.226	-0.017	0.536	0.592	0.711	-0.321	1.000	
CaO	0.217	-0.083	0.183	-0.655	0.462	0.434	0.350	-0.267	-0.150	-0.783	-0.594	-0.783	0.328	-0.561	
Na2O	-0.133	0.200	-0.550	0.017	0.067	-0.213	-0.700	0.233	0.083	0.783	0.485	0.250	0.193	0.469	
K2O	-0.167	-0.133	-0.517	0.748	-0.336	-0.579	-0.617	0.450	0.217	0.650	0.728	0.933	-0.050	0.854	1.000
P2O5	0.630	0.664	-0.187	-0.472	0.871	0.526	-0.247	0.281	0.204	0.238	0.128	-0.196	0.824	-0.197	0.009
LOI	0.000	0.133	0.767	-0.597	0.092	0.511	0.650	-0.600	-0.183	-0.700	-0.929	-0.733	-0.202	-0.661	-0.800
pH	-0.267	-0.600	-0.583	0.193	0.084	-0.238	-0.450	0.383	0.150	0.100	0.452	0.183	0.420	0.176	0.200
CE	-0.250	0.050	0.033	0.714	-0.597	-0.494	0.017	0.333	0.283	0.300	0.351	0.633	-0.445	0.728	0.633