

## POSSIBILITÀ DI IMPIEGO DELLA FITOESTRAZIONE IN SEDIMENTI CONTAMINATI DA BORO E ARSENICO DEL FIUME CECINA TITLE

**M. Barbaferi, E. Tassi, F. Pedron, and G. Petruzzelli**

<sup>1</sup> Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Sede di Pisa I Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Moruzzi 1 56124, Pisa,  
e-mail: meri.barbaferi@ise.cnr.it

### ABSTRACT

Questo caso di studio e' presentato nelle sue fasi preliminari e riguarda la fattibilità della tecnologia di fitoestrazione per ridurre la contaminazione da Boro ed in parte da Arsenico in sedimenti nell'area fluviale del Cecina (Toscana) e limitarne la diffusione nell'ambiente. Il Boro e' distribuito uniformemente nell'ambiente e presenta un' alta mobilità rispetto agli altri metalli, arsenico compreso. Il caso di contaminazione nell'area in oggetto è dovuto ad un forte sfruttamento dell'attività geotermica della zona unita all'attività estrattiva di acido borico. I reflui di tali attività sin dagli anni '70 sono stato scaricati entro corsi d'acqua superficiali della zona, Possera e Pavone, tributari appunto del fiume Cecina. Mentre l'Arsenico è un elemento altamente tossico, il Boro e' elemento essenziale ma provoca danni da tossicità quando presente ad elevate concentrazioni. Lo studio condotto a scala crescente dal microcosmo fino al lisimetro nel quale sono stati impiegati 300kg di sedimento contaminato, rientra nell'ambito dell'accordo di programma del Ministero dell'Ambiente "per la bonifica ed il recupero ambientale dei siti ex estrattivi minerari del comprensorio minerario ed industriale del bacino del fiume Cecina"..

**Parole Chiave:** bonifica sedimenti contaminati, fitodecontaminazione, accumulo B in piante, frazione biodisponibile

### 1. INTRODUZIONE

Il fiume Cecina e l'acquifero alluvionale ad esso associato presentano una significativa contaminazione da B e As sia delle acque superficiali e sotterranee, sia dei sedimenti. In questi ultimi è inoltre, spesso, diffusamente presente il Hg. Ciò è da mettere in relazione con fenomeni di contaminazione di origine antropica che si sovrappongono a un fondo naturale già di per sé elevato, legato alle caratteristiche geologiche e geotermiche dell'area. I fenomeni di contaminazione antropica sono fundamentalmente riferibili all'utilizzazione dei fluidi geotermici a scopi industriali (produzione energia geotermica, estrazione del boro) e alla lavorazione della colemanite, minerale di boro di origine

sedimentaria, importato da giacimenti esteri in grandi quantità, al quale sono associati solfuri di arsenico (realgar e orpimento). I reflui (liquidi e fanghi) prodotti da queste attività, scaricati sino ai primi anni '70 lungo il Torrente Possera, hanno contaminato sia il Possera stesso, sia buona parte del corso del fiume principale.

Il conferimento in discarica dei sedimenti inquinati spesso costituisce l'intervento più utilizzato ma che non risolve il problema radicalmente, e che invece tende a spostarlo e spesso a rinviarlo nel tempo. Si ritiene importante, quindi, sperimentare, acquisire e poi trasferire alle varie situazioni che frequentemente si presentano sul territorio, tecniche e metodologie di disinquinamento atte a recuperare aree e materiali inquinati.

Nell'ambito del progetto pilota del bacino del fiume Cecina nell'ambito dell'accordo di programma del Ministero dell'Ambiente "per la bonifica ed il recupero ambientale dei siti ex estrattivi minerari del comprensorio minerario ed industriale del bacino del fiume Cecina", sono previste la sperimentazione di metodologie di rimozione dei contaminanti dai sedimenti fluviali, applicate a quantitativi sperimentali di sedimento prelevato in differenti aree, preventivamente individuate. Sono state quindi, proposte tecniche di pre-trattamento meccanico dei sedimenti basate sulla separazione della frazione fine dalla sabbia e successive tecniche di trattamento chimico-fisico. Sono state inoltre proposte, per specifiche situazioni e come tecnologia di trattamento biologico, la "phytoremediation".

La "phytoremediation" è una tecnologia a basso costo e basso impatto ambientale, appropriata alla bonifica e ripristino di vaste aree (ma non solo) con tenori di contaminazione non troppo elevati, e che, in ogni modo, hanno bisogno di un intervento di bonifica. Si propone quindi l'uso di questa tecnica nei sedimenti delle aree fluviali dove la necessità di bonifica non richiede la messa in sicurezza in tempi brevi, ossia, in aree marginali e meno compromesse dalla contaminazione e in aree dove la bonifica effettuata con tecniche convenzionali necessita ancora di una azione complementare e conclusiva sia per il raggiungimento dei valori definiti per i sedimenti sia per il ripristino ecologico dell'area impattata.

## **1.2 La fitorimediazione (phytoremediation) per i sedimenti.**

Nel caso specifico del trattamento di sedimenti fluviali la phytoremediation può intervenire con l'approccio della fitoestrazione. La fitoestrazione è il processo che impiega selezionate specie vegetali capaci di assorbire gli inquinanti dal suolo e/o sedimenti attraverso le radici e concentrarli nei tessuti preferibilmente della parte aerea (Barbafieri 2005). Ad ogni ciclo di crescita e rimozione della pianta avviene quindi, una graduale rimozione e concentrazione dei contaminanti in volumi nettamente minori (le piante possono essere essiccate e messe in appositi depositi, oppure, possono subire processi di combustione in termovalorizzatori con recupero dell'energia prodotta e, se economicamente conveniente, anche del metallo nelle ceneri). Nel caso specifico di contaminazione da boro si prospetta il riutilizzo della biomassa arricchita con il metallo sia come foraggio per gli animali (a seconda della concentrazione è elemento essenziale) sia come concime organico per suoli agricoli carenti in boro.

Lo schema dello studio di valutazione dell'applicabilità della fitoestrazione si articola quindi in tre fasi principali:

- 1 - caratterizzazione chimico-fisica della matrice contaminata in esame e delle specie vegetali autoctone;
- 2 - crescita dei vegetali da selezionare per l'impiego nelle attività di fitoestrazione in ambiente controllato (microcosmo e/o mesocosmo);
- 3 - valutazione su scala pilota dell'efficacia del processo di fitoestrazione messo appunto nelle sperimentazioni precedenti.

## **2. FASI DELLA SPERIMENTAZIONE**

### **2.1 Sopralluogo e campionamento dei sedimenti e vegetali (fase 1)**

Nella prima campagna di campionamento sono stati eseguiti prelievi di sedimenti in tre aree distinte suggerite da studi precedentemente condotti dall'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR di Pisa sui corsi d'acqua della zona (vedi figura 1):

- Possera (torrente affluente del fiume Cecina, località Pomarance) –tre sottocampioni P1, P2, P3;
- rio Bulera (dove e' presenta la discarica Bulera) – con due sottocampioni BD1 e BD2;
- Larderello - un sottocampione (L)
- controllo - prelevato in zona dell'area non interessata dalla contaminazione.

Negli esatti punti di campionamento dei sedimenti sono state campionate diverse specie vegetali fra le piu' diffuse:

- Taraxacum officinale, Brassica napus ed Euphorbia: nei punti di campionamento Possera (P1, P2, P3);
  - Rumea crispus, Crepis bulbosa e Poa annua nel punto di campionamento del rio Bulera (BD1 e BD2);
  - parte aerea di canneto, Phragmites australis, nel punto di campionamento di Larderello.
- Sui sedimenti campionati sono state eseguite le seguenti valutazioni analitiche:
- pH, tessitura, sostanza organica, capacità di scambio cationico e di alcuni parametri di importanza agronomica (contenuto di N, P, K) per definire la capacità della matrice a sostenere la germinazione e lo sviluppo delle piante.
  - screening dei principali contaminanti inorganici (B, Hg, As, Ni, Cr, Zn, Pb, Cu);
  - valutazione della biodisponibilità dei contaminanti (es. boro estraibile) propedeutica all'impostazione dei test di microcosmo.

Sui vegetali campionati sono state eseguite le determinazioni del contenuto boro con distinzione dell'accumulo nei diversi tessuti vegetali (radici, foglie, fusti).

### **2.2 Allestimento di prove di crescita in microcosmo (fase 2)**

In queste prove il quantitativo di sedimento utilizzato è ridotto (50g), il sistema è sostanzialmente un sistema semi-chiuso e le prove sono condotte in condizioni controllate di luce, temperatura ed umidità (cella climatica), per consentire di testare diverse specie vegetali contemporaneamente, ottenendo così in tempi rapidi (30 giorni circa) risposte indicative sull'abilità specifica di ogni specie vegetale di crescere sulla matrice in esame e di assorbire e traslocare i contaminanti nella parte aerea (fitoestrazione).

Utilizzando il sedimento campionato in rio Bulera (BD2) sono stati allestiti i microcosmi (in almeno tre repliche): Brassica juncea, Helianthus annuus e Zea mais.

Il contenuto di B nelle piante è stato valutato sia nelle radici che nella parte aerea separatamente.

### **2.3 Allestimento di prove di crescita in scala pilota (fase 3)**

Queste prove prevedono prove sul sito stesso o comunque dimensioni tali da consentire alle piante di poter avere un ciclo vegetativo completo così da verificarne le effettive potenzialità sia nell'accumulo e traslocazione del metallo che nella produzione di biomassa. Nel caso specifico, nella impossibilità di gestire "in situ" una scala pilota, per questioni logistiche/economiche, si sono allestiti presso l'Area del CNR di Pisa 4 lisimetri contenenti circa 1m<sup>3</sup> di sedimento prelevato in un secondo campionamento dal rio Bulera e predisposti per la raccolta del lisciviato.

### 3. RISULTATI

#### 3.1 Contenuto di boro nei sedimenti e nella piante autoctone (fase 1).

I dati sono riportati in tabella 1. Si riscontrano valori molto differenti nella concentrazione di boro. Valori simili al controllo si ritrovano nel sedimento prelevato a Larderello e questo contrasto con dati sulle acque che danno in quel punto valori molto alti. Il dato può essere giustificato con l'elevato contenuto in sabbia e quindi elevato effetto dilavante delle acque in scorrimento dell'alveo. I valori più alti di B totale e disponibile si riscontrano nei campioni del rio Bulera.

Tabella 1. Alcune caratteristiche dei sedimenti e del contenuto di boro totale e disponibile nei campioni raccolti.

Campione	pH	C.E.C. (meq 100g <sup>-1</sup> )	S.O. (%)	Sabbia (%)	Limo (%)	Argilla (%)	B <sub>totale</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	B <sub>disponibile</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )
P <sub>1</sub>	8.5	13.9	2.2	81.0	13.6	5.5	44	1.3
P <sub>2</sub>	8.3	16.3	2.4	81.4	13.7	4.9	47	2.6
P <sub>3</sub>	8.2	15.6	1.9	70.0	20.3	9.7	43	3.7
BD <sub>1</sub>	8.2	16.3	1.2	63.4	19.1	17.5	57	17
BD <sub>2</sub>	8.3	16.0	1.3	72.8	11.6	15.5	77	40
L	8.5	8.1	0.6	97.4	1.5	1.0	14	3.1
C	8.2	19.3	5.4	49.1	39.2	11.7	26	1.3

Le specie vegetali autoctone raccolte nei diversi punti di prelievo sono state analizzate nel contenuto di B separando i diversi tessuti dove possibile (foglie, fusti e radici). I dati ottenuti sono mostrati in tabella 2. Nessuna delle specie poteva caratterizzarsi come specie iper-accumulatrice di B per i bassi valori riscontrati, solo in *Rumex crispus* si ha un valore di 450 mg kg<sup>-1</sup>, con il più alto coefficiente di traslocazione (CT) di 7.6. Le altre piante mostrano contenuti di boro molto più bassi la brassica intorno a 5.4 mentre tutte le altre vanno da 2 a 0.5 di CT. Inoltre le biomasse delle piante autoctone non mostravano livelli di interesse per una loro applicazione nella tecnologia di fitoestrazione per la quale la capacità di accumulo del metallo e l'alta produzione di biomassa costituiscono i fattori preferenziali. I valori in tali piante rientrano per lo più nel range di normale contenuto di B nei vegetali senza per ciò manifestare sintomi di tossicità e/o costituire un pericolo per l'ambiente. Viene così deciso di testare nelle prove di crescita in microcosmo specie vegetali di comune impiego agrario ad elevata produzione di biomassa e di facile coltivazione anche nella zona interessata: *Brassica juncea*, *Zea mais* e *Helianthus annuus*.

**Tabella 2.** Contenuto di boro nelle specie vegetale raccolte in ciascun punto di prelievo.

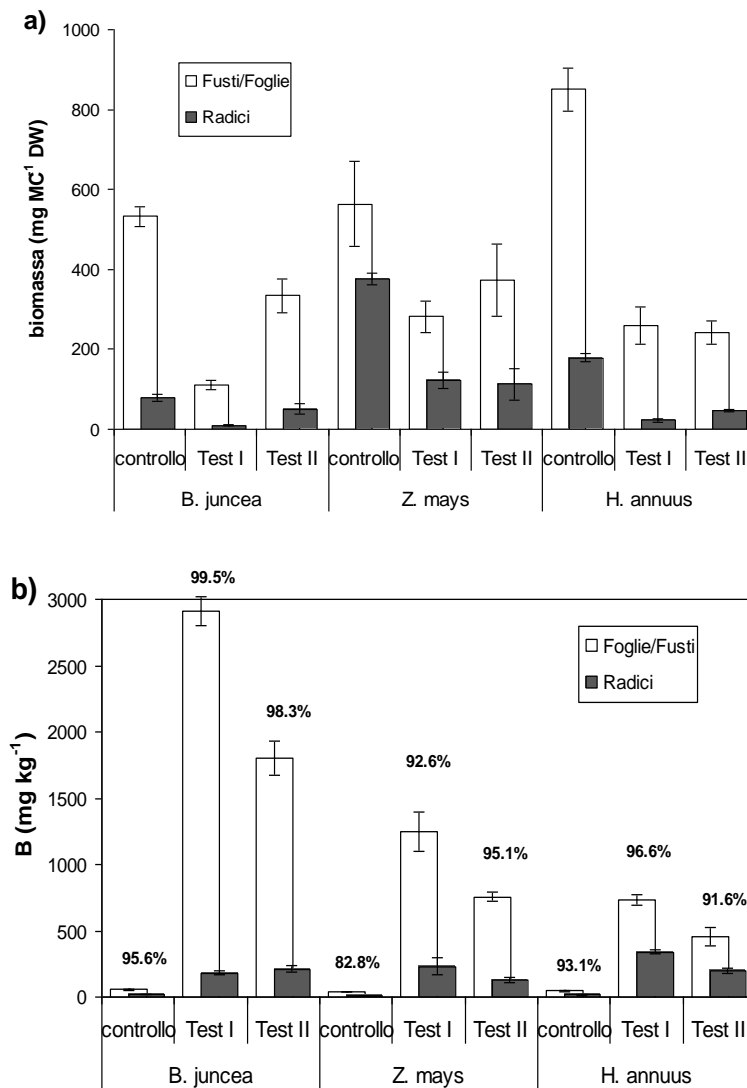
Campioni vegetali	B (mg kg <sup>-1</sup> )	Campioni vegetali	B (mg kg <sup>-1</sup> )
<i>Taraxacum officinale</i>		<i>Euphorbia sp.</i> (erbacea perenne)	
Foglie	60 (7.8)	Foglie	82 (4.8)
Fusto	26 (2.6)	Fusto	24 (3.9)
Radici	32 (1.6)	Radice	n/a
<i>Brassica napus</i>		<i>Rumex crispus</i>	
Foglie	86 (2.9)	Foglie	425 (10)
Fusto	37 (6.7)	Fusto	73 (1.8)
Radice	16 (4.5)	Radice	56 (3.5)
<i>Crepis bulbosa</i>		<i>Poa spp.</i>	
Parte Aerea	64 (3.9)	Parte Aerea	203 (8.4)
Radice	40 (3.7)	Radice	154 (7.1)
<i>Phragmites australis</i>			
Parte aerea	82 (4.9)		
Radice	n/a		

### 3.2 Test in microcosmo (fase 2)

I test di fitoestrazione in microcosmo sono stati allestiti utilizzando il sedimento con il più elevato contenuto di boro (BD2) così da indagare lo scenario peggiore noto al momento. Si sono eseguiti due cicli di crescita utilizzando gli stessi microcosmi.

In figura 1a sono riportati i dati di biomassa ottenuti ed evidenziano rispetto al terreno controllo un calo nella biomassa che in brassica era di circa 5 volte e nelle altre piante di circa 2-3 volte. In generale il 2° ciclo vegetativo produceva una più alta biomassa soprattutto in brassica e mais. Inoltre, tutte le piante hanno presentato segnali di tossicità con aree necrotiche sui bordi fogliari.

In figura 1b si riportano invece i dati ottenuti sul contenuto di boro in foglie/fusti e radici delle piante nei due cicli di crescita. I risultati evidenziano una grande capacità di accumulo e di traslocazione del boro (dalle radici alla parte aerea). Il contenuto di boro nella parte aerea della brassica è risultato circa 30 volte maggiore il contenuto della matrice, mentre 19 e 9 volte il contenuto della matrice nella parte aerea del mais e girasole, rispettivamente. Il coefficiente di traslocazione (CT) era molto alto in tutte le colture testate, sopra il 90%. In brassica raggiungeva valori del 99%. Sempre brassica mostrava i valori più alti di accumulo del B nella parte aerea, 2911 e 1800 mg kg<sup>-1</sup> di B rispettivamente nel I e II ciclo di crescita. Il mais nella parte aerea aveva valori di 1400-870 mg kg<sup>-1</sup> di B rispettivamente nel I e II ciclo di crescita. Il girasole aveva i valori più bassi di 850-500 mg kg<sup>-1</sup> di B rispettivamente nel I e II ciclo di crescita.

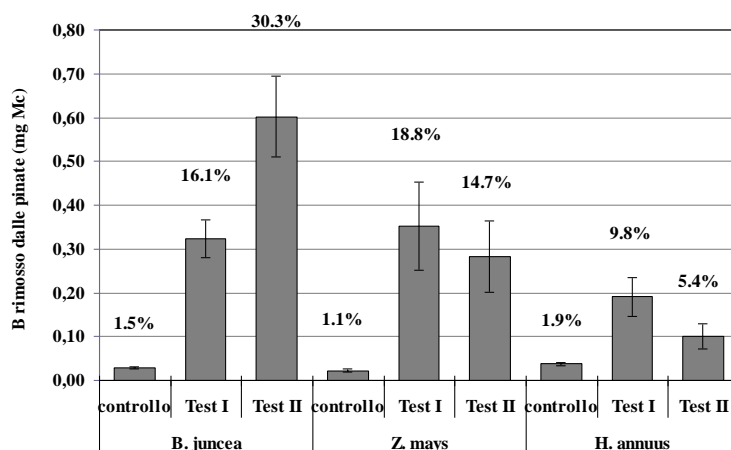


**Figura 1.** a) Biomassa prodotta e b) contenuto di Boro in foglie/ fusto e radici nei due cicli di crescita nei test di microcosmi (I e II) di *B. juncea*, *Z. mays* e *H. annuus*. La percentuale in b) rappresenta l'efficienza di traslocazione del B (TE) per ciascun MC (MC = microcosmo).

### 3.2.1 Valutazione del Boro rimosso dalle piante

L'asporto del metallo viene calcolato come prodotto della concentrazione del metallo per la biomassa prodotta in ciascun microcosmo. La valutazione del Boro rimosso dalle piante dai risultati ottenuti nella sperimentazione in microcosmo (figura 2) e sommando sia quello asportato dalle radici che dalla parte aerea (foglie e fusti) evidenzia che la brassica è la pianta con l'asporto più elevato e che aumento nel II ciclo di crescita da 0.3 a 0.6mg di B per microcosmo. Mais ha un asporto pressoché uguale fra i due cicli (intorno a 0.3 mg B) mentre il girasole ha un asporto più basso ed in calo, rispettivamente di 0.2 e 0.1 nel I e nel II ciclo di crescita.

Calcolando la percentuale di asporto (indicati in figura 2) si ha che la brassica in due cicli vegetativi rimuove circa il 45 % del B disponibile mentre il mais il 30 % ed il girasole la quota più bassa il 15%.



**Figura 3.** Boro rimosso dai sedimenti per asporto di foglie/fusto e radici delle piante utilizzate in ciascun microcosmo in ciascun ciclo di crescita (I and II). La percentuale espressa sopra le barre rappresenta il B rimosso dalle piante dopo ciascun ciclo nei riguardi del B disponibile nel sedimento BD2.

### 3.3 Arsenico: valutazione nella fase 1 e 2 della sperimentazione

Dal campionamento conoscitivo effettuato in precedenza e dal confronto dei dati effettuato con ARPA si evidenziava come altro contaminante d'interesse: l'Arsenico. In base alle conoscenze pregresse si è quindi valutato l'Arsenico nei campioni raccolti nella fase 1 del programma: la concentrazione totale e il disponibile per l'assorbimento da parte dei vegetali (estrazione in acqua); la concentrazione nei vegetali raccolti sul sito e nei vegetali oggetto delle prove in microcosmo. I dati ottenuti hanno evidenziato l'elevata concentrazione nei sedimenti da circa 50 mg.kg<sup>-1</sup> a oltre 100 mg.kg<sup>-1</sup>, ma una bassa estraibilità in acqua da 0.07 mg.kg<sup>-1</sup> a 1.22 mg.kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni più elevate si sono riscontrate nei campioni prelevati presso la discarica del Bulera (circa 109 mg.kg<sup>-1</sup>) con un'estraibilità di circa 1 mg.kg<sup>-1</sup>. I dati sulla concentrazione di Arsenico sui vegetali raccolti non mostrano particolari accumuli di interesse per un loro impiego nella tecnologia di fitoestrazione del metallo essendo intorno a 1 mg.kg<sup>-1</sup>.

L'Arsenico è stato valutato anche nelle prove di fitoestrazione in microcosmol valori ottenuti per i vegetali utilizzati nei test di microcosmo (brassica, girasole e mais) presentano un accumulo molto basso nella parte aerea della pianta. Gli accumuli più alti si sono osservati nella brassica e nel girasole (circa 10 mg.kg<sup>-1</sup>) ma non sono importanti ai fini dell'impiego nella tecnologia di fitoestrazione. I maggiori accumuli sono osservabili nell'apparato radicale nella brassica e nel mais rispettivamente con valori di 143 e 97 mg.kg<sup>-1</sup>. Da questi dati si evince come l'Arsenico abbia un comportamento nettamente differenziato da quello del Boro, si ha infatti un basso fattore di bioconcentrazione (BC circa 5) e di traslocazione (TF circa 1).

I dati ottenuti evidenziano che per l'As la tecnologia di fitoestrazione non può essere applicata con le specie vegetali testate se non sono applicati additivi alla matrice che ne incrementano la mobilità e quindi l'accumulo del metallo nel vegetale. Studi pregressi eseguiti presso il nostro Istituto hanno dimostrato l'efficacia di tali additivi (Tassi et al. 2004). Un'ulteriore alternativa può essere rappresentata dall'impiego di piante che naturalmente iper-accumulano Arsenico (*Pteris vittata*) (Ma et al. 2001).

Le peculiarità dell'elemento e del suo fito-accumulo richiedono una sperimentazione specifica che non è stato possibile affrontare per le riduzioni del budget economico.

## 4. CONCLUSIONI

I test effettuati hanno evidenziato che tutte le piante sono in grado di crescere sul sedimento ed hanno inoltre un importante livello di accumulo del B. Anche la produzione di biomassa e' buona e, sebbene le piante mostrino segni di sofferenza, non e' compromessa nella totalità.

La *B. juncea* mostrava i piu' alti livelli di accumulo ed anche una alta produzione di biomassa quando comparata con le altre specie, con questa pianta si riusciva ad asportare circa il 45% del B disponibile (15% del totale) nel sedimento in soli due cicli di crescita in microcosmo, risultando la piu' efficiente nella fitoestrazione del boro. Il test di fattibilità nell'impiego di specie agronomiche nella fito-estrazione di B nel sedimento e' quindi estremamente positivo ed incoraggiante.

Ad oggi, nel proseguo della sperimentazione su scala pilota superiore (i lisimetri) con le specie vegetali che hanno dato i risultati migliori (brassica e mais) i dati non sono ancora disponibili (le prove sono ancora in corso. Trattamenti fertilizzanti potranno senz'altre apportare importanti miglioramenti nello sviluppo della biomassa delle piante e conseguentemente incrementare l'efficienza del processo di fitoestrazione del boro.

Tali prove consentiranno cosi di fare valutazioni di asporto del B piu' realistiche e quindi una più attenta valutazione della fattibilità della tecnologia di fitoestrazione.

### **Ringraziamenti**

La ricerca e' stata finanziata dal "Ministero dell'Ambiente e della Tutela Ambientale" nell'ambito dell'Accordo di Programma - Direttiva Comunitaria 2000/60/CE, "per la bonifica ed il recupero ambientale dei siti ex estrattivi minerari del comprensorio minerario ed industriale del bacino del fiume Cecina". Gli autori ringraziano il Dr. Sergio Grassi dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Pisa per la collaborazione. Gli autori ringraziano Virginia Giansoldati ed Irene Rosellini per il prezioso supporto tecnico.

### **RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI**

1. Barbaferi M. 2005. Phytoremediation. Cap 19 in " Bonifica di siti contaminati - Caratterizzazione e tecnologie di risanamento", a cura di L. Bonomo edito da McGraw Hill (collana di Istruzione Scientifica, serie di Ambiente e Territorio). pp 409-424. ISBN 88-386-6278-9.
2. Ma. L.Q., Komar, K.M., Tu, C., Zhang, W., Cai, Y., Kennelley, E.D. 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 409: 579.
3. Tassi E, Pouget J, Petruzzelli G, Barbaferi M. 2008. The effects of exogenous plant growth regulators in the phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere* **71**: 66-73.
4. Tassi E., Pedron F, Barbaferi M., Petruzzelli G. 2004. Phosphate assisted phytoextraction in As contaminated soil. *Eng. Life Sci.* 4 No **4**: 341-346.